



Facultat de Ciències

Secció de Ciències Ambientals

**Augment de la resolució
en la reconstrucció de les temperatures
de l'aigua i de l'aire
del llac Baikal (Sibèria)
dels últims
60.000 anys**

Memòria del Projecte Final de Carrera de Ciències Ambientals

Autor: Josep Maria de la Trinxeria Gómez

Tutor: Antoni Rosell-Melé

Data: 4 de Setembre del 2008

Agraïments

**A l'Antoni Rosell, sense el qual, fer aquest projecte, hagués estat,
senzillament, impossible.**

**A la Marina Escala, i a la Susanne Fietz, per ensenyar-me la metodologia,
per la paciència, pels ànims,
per estar sempre allà.**

**Als companys de laboratori i de classe, que m'han ajudat a gaudir més
dels bons moments i a patir menys en els dolents.**

**A la Nerea i als meus pares,
per aguantar-me.**

ÍNDEX

	Pàg.
1. INTRODUCCIÓ	
1.1 Canvi Climàtic.....	11
1.2 La Reconstrucció de la Temperatura del Passat.....	12
1.3 El Clima del Quaternari.....	24
1.4 Descripció de la zona d'estudi.....	27
1.5 Objectius.....	32
2. METODOLOGIA	
2.1. Diagrama.....	37
2.2 Material utilitzat.....	38
2.3 Instruments.....	40
2.4 TEX ₈₆	49
2.5 Anàlisi Instrumental de les mostres.....	55
3. RESULTATS	
3.1 Consideracions generals.....	61
3.2 Augment de la Resolució.....	62
3.3 Anàlisi de la Qualitat i la Fiabilitat de les dades.....	74
3.4 Resultats Conjunts.....	92
4. DISCUSSIÓ DELS RESULTATS	
4.2 Discussió de la fiabilitat i qualitat de les dades.....	109
4.1 Comparació Resultats Augment de la Resolució.....	113
4.3 Comparació amb els Registres de Grenlàndia i l'Antàrtida.....	128
5. CONCLUSIONS	
5.1 Augment de la resolució en la reconstrucció de la temperatura.....	135
5.2 Interconnexió Climàtica Global.....	136

6. PRESSUPOST

6.1 Pressupost.....	141
---------------------	-----

7. PROGRAMACIÓ

7.1 Programació.....	145
----------------------	-----

8. ANNEXES

8.1 Resultats Índexs.....	155
8.2 Conversió a Temperatura.....	162
8.3 Fiabilitat de les dades.....	166

9. BIBLIOGRAFIA I REFERÈNCIES

9.1 Bibliografia i referències.....	175
-------------------------------------	-----

1. INTRODUCCIÓ

1. INTRODUCCIÓ

1.1 Canvi climàtic

Actualment comença a assentar-se el consens entre la comunitat científica de que la combustió de combustibles fòssils, principalment carbó i petroli, pròpia i característica dels últims 200 anys, i l'encara més recent però rapidíssima desaparició dels grans boscos i selves tropicals, ha de tenir com efecte una alteració entre el balanç de radiació solar que entra al sistema Terra i la radiació terrestre que en surt. Ara bé, el grau d'afectació d'aquesta alteració i els efectes relatius a aquesta encara estan lluny de veure's explicats i predits amb nivells raonables de detall i fiabilitat per la comunitat científica. Dades científiques actuals aporten indicis que les condicions climàtiques actuals comencen a variar i que s'estan disparant les concentracions de bona part dels gasos d'efecte hivernacle. Per exemple, l'informe de l'IPCC del 2007 afirma que la temperatura terrestre ha augmentat $0,76 \pm 0,2^\circ\text{C}$ des del 1850 al 2005, i que ho ha fet d'una manera molt més pronunciada i abrupte des de les últimes dues dècades. De la mateixa manera, la concentració de CO_2 , principal gas d'efecte hivernacle, no tant per la seva elevada absorció radiativa, sinó per la seva elevada concentració per ser el principal residu de la combustió de la matèria orgànica, ha assolit el valor actual de 379 parts per milió de volum (ppmv) al 2005, a partir de la xifra inicial, no poc coneguda, de 280 ppmv de CO_2 a l'època pre-industrial. És precisament el desig de predir quines seran les conseqüències que la present activitat antropogènica tindrà sobre la biosfera, i en especial sobre les condicions climàtiques, que, a banda de provocar una multitud de literatura científica sobre els possibles canvis climàtics de l'augment de la concentració atmosfèrica de gasos com el CO_2 , CH_4 , N_2O i altres gasos d'efecte hivernacle, ha produït un creixent interès en aprofundir i entendre els canvis climatològics i geològics del passat, sobretot del passat més recent, l'era Quaternària.

La comunitat científica actual creu que el clima de la Terra és el resultat de l'addició dels efectes de paràmetres fisicoquímics a nivell regional i global, com la temperatura, la humitat, la salinitat i els canvis estacionals, i que està controlat en última instància per l'energia solar i la interacció d'aquesta en l'atmosfera (Williams *et al.*, 1997). Igualment, també es creu que l'atmosfera i els oceans són sistemes interdependents que interactuen mitjançant complicats efectes retroactius de *feedback*. Per exemple, els corrents marins estan influïts pels diferents règims i models de vents, al seu temps que temperatures atmosfèriques més càlides varien les temperatures superficials oceàniques (**Sea Surface Temperature**, SST). De la mateixa manera, els oceans tenen

un rol important en el clima degut principalment a la funció reguladora de l'emmagatzematge i la redistribució de l'energia calorífica, conseqüència directe de la radiació solar i dels diferents models de circulació oceànica, així com també regula el cicle de l'aigua i els cicles de precipitació associats. En aquest sentit, la determinació de la SST, o bé de la temperatura superficial lacustre (*Lake Surface Temperature*), juga un paper de vital importància per la reconstrucció dels canvis climàtics naturals i la modelització de la reconstrucció de la circulació oceànica.

Encara que la millor manera de reconstruir la temperatura sigui mitjançant registres instrumentals, no existeixen dades que cobreixin més enllà dels dos segles passats, essent habitualment, a més, de caràcter regional. Aquesta tipologia de dades dificulta àmpliament una descripció acurada i precisa de les LST o SST a llarg termini, i precisament són aquest tipus de registres que es necessiten a l'hora d'establir reconstruccions, modelitzacions eficients o prediccions dels canvis climàtics venidors. ´

1.2 La reconstrucció de les temperatures del passat

És inherent a la paleoclimatologia que existeixi una falta de registres instrumentals i que es produeixi un impossibilitat física de realitzar anàlisis directes de variables físiques i químiques relacionades amb les condicions climàtiques passades, com la SST, LST o la salinitat del mar, doncs, el món al qual fan referència i serveixen com a testimoni, ja no existeix més (Henderson, 2002). És per aquest motiu que és imprescindible utilitzar una *proxy*, un mètode indirecte de reconstrucció de la temperatura, que, mitjançant un indicador, un descriptor, una variable, que pot ser mesurada en els sediments o bé en testimonis de gel del passat, i que respon sistemàticament i de forma mesurable a canvis en una variable que no podria ser mesurada directament (Wefer *et al.*, 1999), com per exemple la temperatura, permeti la obtenció de reconstruccions de variables climàtiques del passat i la recollida de dades acurades, que juntament amb la interacció amb models matemàtics, facilitin entendre el passat climàtic i predir tendències climàtiques futures.

Les *proxies* quantitatives, a més, que permeten la valoració i l'avaluació quantitativa de les variables que es volen estudiar, tenen més força, ja que permeten l'estudi i la definició de les condicions climàtiques passades amb un nivell de precisió molt més alt. En aquests tipus de *proxies*, el procés de calibratge entre la variable climàtica que s'està estudiant i el descriptor que s'utilitza per valorar-lo establirà la relació algebraica que servirà per transformar el valor del paràmetre en el valor de la variable climàtica que s'està estudiant, la qualitat de la predicció del qual dependrà de la precisió de la

transformació de la variable climàtica a analitzar i marcarà l'eficiència de la *proxy*. Un inconvenient inevitable es troba en el fet que cada *proxy* es veurà modificada per un o més paràmetres d'una manera inevitable, de manera que una correlació perfecta entre el paràmetre i la *proxy* a priori mai serà possible degut a la incapacitat de tenir tots els factors que puguin tenir algun efecte, controlats, ja que mai es podrà establir si no es deixa de tenir en compte un factor que no se sap ni que influeix. Això no vol dir però, que no es pugui obtenir un nivell de confiança en les dades obtingudes que es consideri raonable. Ara bé, per aconseguir aquest nivell, és necessari l'ús de moltes *proxies* que reconstrueixin un mateix paràmetre i un anàlisi exhaustiu de les dades obtingudes que possibilitin la disminució fins a nivells estadísticament raonables de l'incertesa i l'error produït per la presència de diverses senyals sobreposant-se al paràmetre de control, com els que poden causar els errors analítics, de caire sistemàtic, la contribució de material forà per diferents tipus de transport mecànic o bé, els processos de canvi que experimenten els sediments fins a convertir-se en roques sedimentàries, coneguts com processos diagenètics.

La temperatura superficial de l'oceà, la SS, és la variable sobre la qual hi ha un nombre més elevat de *proxies* i la més important del sistema climàtic terrestre, essent la que es pot reconstruir d'una manera més eficient (Henderson, 2002), així que per importància i extensió, serà en la que es centrarà aquesta classificació. D'una manera general, les *proxies* de reconstrucció de la SST es poden dividir en les que es basen en restes orgàniques o inorgàniques fossilitzades, que d'alguna manera, formaven part de l'oceà, tant a la zona bentònica, pelàgica i hemipelàgica.

1.2.1 Proxies basades en restes inorgàniques

Existeixen un grup de important de mètodes de reconstrucció de la temperatura basats en microfòssils que utilitzen restes inorgàniques d'espècies marines o lacustres per estimar les temperatures que s'han pogut donar en èpoques passades. El calibratge d'aquests tipus de *proxies* que possibilita la reconstrucció de la SST o bé la LST està fonamentada amb la comparació de la composició actual d'aquests tipus d'espècies en els sediments marins o lacustres, o bé en els requeriments de temperatura específics d'aquestes espècies i la seva relativa abundància en els sediments. Un exemple d'aquesta proxy són els mapes CLIMAP (*Climate: Long range Investigation, Mapping, and Prediction*), elaborats amb les dades obtingudes en un projecte de recerca fundat per la *National Science Foundation* entre els anys 70 i 80, i que es va dedicar a reconstruir la LST dels diferents oceans durant l'últim màxim *Glacial (Last Glacial Maximum, LGM)*. No obstant, aquest tipus de mètodes presenten varis problemes,

relacionats principalment amb la profunditat de l'hàbitat i l'estacionalitat de les espècies individuals que viuen en el *assemblage*, en la superposició de més d'un paràmetre diferent al de la temperatura que pugui influir en la composició de les restes inorgàniques del *assemblage* d'espècies i en la dissolució selectiva de certs tipus de restes inorgàniques segons diferents condicions (Wefer *et al.*, 1999)

Una de les *proxies* inorgàniques més utilitzades habitualment es basa en el procés de fraccionament de l'oxigen que té lloc en els organismes que sintetitzen bioestructures de calcita o d'òpal i que depèn de la temperatura. Per als oceans s'utilitzen els organismes foraminífers, els coralls i els mol·luscs, que construeixen els seus esquelets interns i externs utilitzant carbonats (CO_3^{2-}) i calci (Ca^{+2}), mentre que pels llacs s'utilitzen diatomees que empren silicats i aigua en dita construcció. En ambdós casos, per això, la proporció isòtopica de l' O^{18} en relació a la de l' O^{16} varia depenent de la temperatura de l'aigua (Williams *et al.*, 1998). La proporció entre O^{18} i O^{16} , expressada com $\delta^{18}\text{O}$, es pot traduir a temperatura gràcies a una relació empírica. No obstant, l'ús de la reconstrucció de la SST o la LST es complica degut a incerteses relacionades amb la formació i preservació dels esquelets externs, ambdós paràmetres dependents de la concentració del ió carbonat o silicat, així com de la salinitat i el volum de gel global en el cas dels sistemes marins (Spero *et al.*, 1997; Befar *et al.*, 1999; Ela, 2003). No obstant això, la proxy $\delta^{18}\text{O}$ és la més utilitzada per reconstruir el paleoclima del Quaternari, l'era geològica més recent, mesurant la relació entre els isòtops de l'oxigen preservats en els foraminífers marins (Williams *et al.*, 1998). Aquests testimonis marins de la proporció $\delta^{18}\text{O}$ són especialment importants en la investigació del clima del Quaternari ja que aquest ha estat subdividit tenint en compte les fluctuacions contingudes en els testimonis d'aquests foraminífers, que al seu temps reflecteixen les etapes de creixement i desglaç del gel. D'aquesta manera han estat identificats un nombre considerable esdeveniments climatològics individuals, de manera que el Quaternari ha estat classificat en funció de les etapes marines $\delta^{18}\text{O}$ representant el temps comprés entre aquests esdeveniments successius, els MIS (Lowe&Walker, 1997). Així doncs, aquestes etapes d'isòtops d'oxigen són utilitzades àmpliament a la literatura científica, ja sigui en el context terrestre o marí.

Una de les *proxies* inorgàniques més recents utilitza la proporció d'un element més que la proporció d'un isòtop. En la majoria de closques de foraminífers i esquelets de coralls marins, i ostracods en sistemes lacustres, es dona una substitució substancial del Ca per l'element Mg, substitució la qual sembla dependre de la temperatura, de

manera que la proporció Mg/Ca en carbonats sintetitzats biogènicament pot ser utilitzada per estimar la temperatura (Elderfield and Gassen, 2000). Ara bé, mentre que la proporció Mg/Ca depèn menys de la composició de l'aigua marina original, altres factors, com la concentració de carbonats i la dissolució de les closques i els esquelets, així com el temps de residència del Mg i el Ca a escales geològiques de temps elevats, encara estan en estudi, i poden tenir efectes en la biosíntesi dels carbonats. La proporció Sr/Ca, la qual es mesura en la calcita, està basada en el mateix principi que la proporció Mg/Ca i s'ha utilitzat en els esquelets de corall per reconstruir la SST (Beck *et al.*, 1992).

1.2.2 Proxies basades en restes orgàniques

La primera proxy basada en marcadors orgànics va ser proposada al 1986 per Brassell *et al.*, (1986). Aquesta proxy utilitza la proporció de $C_{37:2}$ i $C_{37:3}$ a les cadenes llargues d'alquenones i el seu grau d'insaturació per definir l'índex U_{37}^k . Les alquenones són sintetitzades per una alga halòfita que viu al fitoplàncton. Aquestes algues, al dependre de la llum, tenen que estar en zones a prop de la superfície oceànica, a la part superior de la columna de l'aigua, i indiquen una bona correlació entre l'índex U_{37}^k i la SST. No obstant, la funció bioquímica de les alquenones encara resta desconeguda i l'índex U_{37}^k pot ser afectat per canvis en la composició de les espècies del fitoplànctons al llarg del temps, la utilització de certs nutrients i l'oxidació (Hoefs *et al.*, 1998). A més, l'índex U_{37}^k també pot ser influenciat pels canvis en la profunditat i temporalitat en la distribució de les algues halòfites.

Al 2002, es va proposar una segona proxy basada en marcadors orgànics per Schouten *et al.*, (2002). Aquesta proxy, anomenada TEX_{86} es basa en la distribució dels GDGT's (**G**licerol **D**ialquil **G**licerol **T**etraèter), un lípid de la membrana del Crenarqueota marí, un grup de microorganismes que pertanyen al regne Arquea i que es distribueixen ubíquament a l'oceà. Aquest Crenarqueota biosintetitza un tipus de GDGT's isoprenoidals amb un nombre variable d'anells ciclopentans, els quals s'ha vist que varien amb la temperatura (Schouten *et al.*, 2002; Wuchter *et al.*, 2004). Encara que els Crenarqueotes estan distribuïts a través de tota la columna d'aigua, els valors del TEX_{86} es correlacionen millor amb la temperatura de la part superior de la columna d'aigua que de la part més inferior i a més profunditat (Wuchter *et al.*, 2006). No obstant, i com en les altres proxies de reconstrucció de la temperatura, la senyal del TEX_{86} pot ser alterada per l'estacionalitat i els canvis d'hàbitat del Crenarqueota, així com per la variabilitat de les espècies a través del temps.

1.2.3 Ecologia del Crenarqueota

Arquea és un grup molt divers amb una distribució que es considera ubiqua (DeLong *et al.*, 1994), podent-se trobar en un ampli ventall de nínxols ecològics i fisiològics diferents. Originàriament van ser agrupats dintre dels bacteris extremòfils, ja que s'havien trobat en ambients de temperatura superiors a 60°C, però Woese (1990) va descobrir, en primer lloc, diferències genètiques en la seqüència de RNA_r "16s" d'Arquea i en segon, que sintetitzaven uns tipus de lípids de membrana únics i característics, motiu pel qual els va separar i classificar en un grup nou. Obeint a la classificació dels tres dominis proposada pel mateix autor, correspondria al domini ArqueaBacteris. Encara que Arquea són procariotes com les bactèries, comparteixen trets comuns amb els organismes eucariotes, en concret, que tenen sistemes similars de replicació i expressió gènica, motiu pel qual es creu que les Arquea van ser l'antecessor comú entre el domini Bacteris i els Eucariotes (Woese *et al.*, 1990) i se les situa a la base de l'arbre evolutiu de tot organismes viu. A Arquea se les divideix en tres *filums*, els Crenarqueotes, que inclourien els del tipus marins del Grup I, les Euriarqueotes i els Coriàqueotes (Barns *et al.*, 1996).

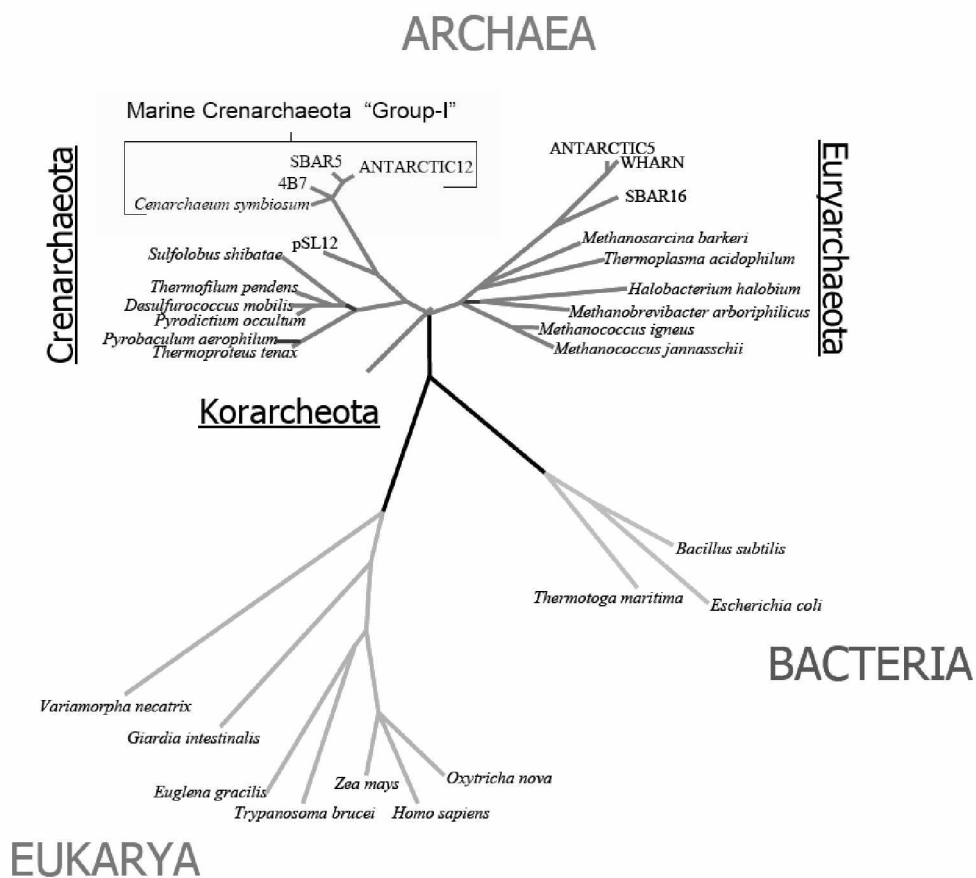


Figura 1. Arbre de la vida basat en DNAr mostrant els tres dominis de la vida. Arquea està dividida en els seus tres filums, incloent el Grup I marí, que està remarcant amb el cercle vermell. Font: DeLong *et al.*, 1998

Els Crenarqueotes marins del grup I, han estat trobats en un amplíssim rang d'ambients, com són emplaçaments marins, grans llacs, com és el cas del llac Baikal, i rius. Malgrat els Crenarqueota estiguin distribuïts al llarg de tota la columna d'aigua, tant en zones fòtiques com afòtiques, i que representin el 20% del plàncton present en els oceans de tot el Món, s'ha trobat un grau de correlació més elevat a la conversió en temperatura en aquelles zones que estan a les capes més superiors, essent a més, on es troba més abundància dels Crenarqueota. Ara bé, aquesta abundància varia amb les estacions, de manera que s'han observat augments d'aquesta abundància durant l'hivern al mar del Nord (Wuchter *et al.*, 2005), mentre que a l'oceà Antàrtic Crenarqueota floreix a la primavera (DeLong *et al.*, 1998)

1.2.3.1 Els GDGT's, lípids de la membrana del Crenarqueota

Les membranes cel·lulars, a banda de les funcions com a barrera entre el citoplasma i l'ambient exterior, serveixen també com a mecanisme essencial de control de l'intercanvi entre la cèl·lula i medi exterior que l'envolta. La majoria de les membranes cel·lulars dels dominis Bacteris i Eucariota estan formades per cadenes d'àcids grassos amb enllaços ester entre una molècula de glicerol amb un altre molècula polar, formant el que es coneix com fosfolípids. Aquests fosfolípids formen una bicapa amb els grups polars orientats entre ells cap a la fase aquosa cel·lular, la part hidròfila, mentre que les cadenes de carboni, la part apolar o hidròfoba, queden orientades entre elles i cap a l'interior.

La membrana cel·lular d'Arquea, en canvi, són úniques i completament diferents de les bicapes lipídiques característiques de la membrana citoplasmàtica de Bacteris i Eucariota (Woese *et al.*, 1990). Aquestes membranes estan compostes de cadenes de lípids isoprenoidals insaturats de diferent longitud, essent els enllaços èter els que uneixen la molècula de glicerol amb el grup polar (Gliozzi *et al.*, 2002). Un gran nombre d'Arquea també sintetitzen monocapes lipídiques amb la unió de quatre enllaços èter (de Rosa, 1996), els GDGT's (**G**licerol **D**ialquil **G**licerol **T**etraèter).

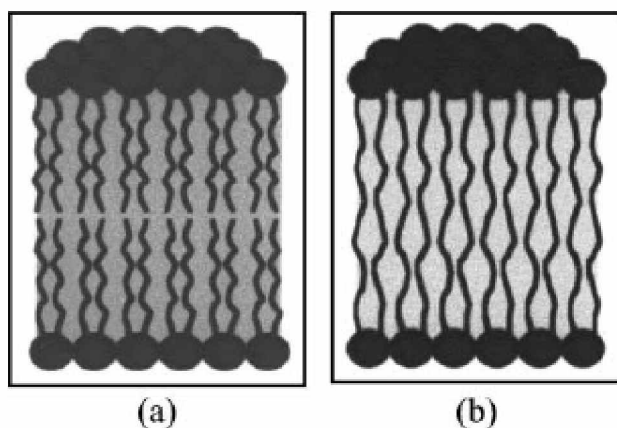


Figura 2. Diferència entre les membranes lipídiques d'Arquea (Woese *et al.*, 1990)

En addició a que *Arquea* sintetitzi un tipus singular i únic de lípid a la seva membrana cel·lular, es dóna el fet que produeixi diferents tipus de GDGT's. Aquests poden contenir per una banda entre 0 i 3 anells de ciclopentà (GDGT I-IV; Fig. 3) i per l'altra el Crenarqueol i el seu regioisòmer (GDGT V i VI; Fig.3) (Schouten *et al.*, 2004), que a més de tenir 4 anells de ciclopentà, té un anell de ciclohexà. Es creu que la presència del Crenarqueol és un bioindicador exclusiu de les Crenarqueotes no termofíliques, i que resulta de l'adaptació dels Crenarqueotes marins del grup I a aigües relativament fredes, ja que la formació de l'anell ciclohexà permet resistir temperatures més baixes, ja que crea una estructura tridimensional que redueix l'empaquetament de la membrana en condicions de temperatura fredes (Schouten *et al.*, 2002; Escala *et al.*, 2006), sense interferir en les funcions habituals de la membrana, com són l'intercanvi de la cèl·lula amb l'ambient exterior i l'integritat cel·lular.

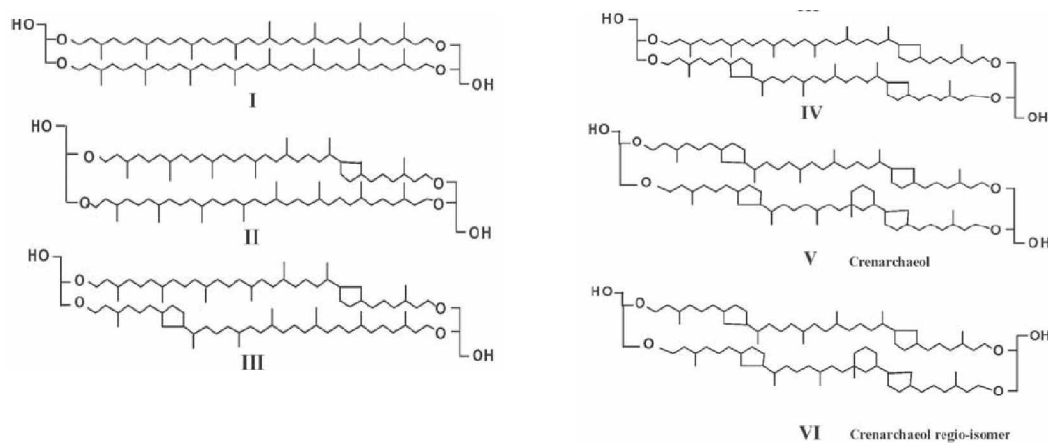


Figura 3. Estructures testimonials dels GDGT's del Crenarqueota pelàgic. L'estructura VI correspon al regioisòmer del Crenarqueol. (Font: Schouten *et al.*, 2004)

Recentment s'ha descobert que el tipus de GDGT's presents en els Crenarqueotes marins també es troben en sediments lacustres (Schouten *et al.*, 2002; Powers *et al.*, 2004) i en rius. A més, alguns d'aquests GDGT's dels Crenarqueotes ha estat identificat també en matèria orgànica terrestre, ara bé, en concentracions molt menors (Hopmans *et al.*, 2004).

Un fet molt significatiu és la discussió al voltant de si realment el Crenarqueol és únic i exclusiu de Crenarqueotes no termofíliques. Pearson *et al.*, (2004) afirmen que el Crenarqueol és un compost àmpliament distribuït i que per tant no pot servir com a bioindicador de Crenarqueotes no termofíliques. Sustenten aquesta argumentació amb el fet que han identificat Crenarqueol en aigües termals de temperatura compresa entre 40 i 84°C i en que com els oceans càlids primigenis contenien Crenarqueol.

1.2.4 El TEX₈₆

La distribució dels GDGT's dels Crenarqueotes en sediments de diferents procedències geogràfiques varia amb la SST o la LST. (Schouten *et al.*, 2002). Per una altra banda, la distribució dels GDGT's en sediments superficials d'àrees fredes consisteix en gairebé completament el GDGT I i el Crenarqueol, mentre que els sediments superficials d'aigües més temperades contenen quantitats relativament més altes dels GDGT's II, III i IV i el regioisòmer del Crenarqueol VI .

En base a aquesta variació en la distribució dels GDGT's en funció de la temperatura s'ha proposat l'índex TEX₈₆ (86 carbon TetraEther Index [Índex de Tetraèters de 86 carbonis]). En aquest sentit, un augment en el nombre d'anells de ciclopentà en els GDGT's fa que la proporció del TEX₈₆ s'incrementi, tal i com es pot veure a la fórmula 1, ja que el numerador de l'índex està format pels GDGT's amb més anells de ciclopentà. En aquest sentit, valors alts de TEX₈₆ es correspondran a temperatures relativament més fredes, mentre que valors més baixos seran propis de condicions més temperades.

$$\text{TEX}_{86} = \frac{\text{III} + \text{IV} + \text{VI}}{\text{II} + \text{III} + \text{IV} + \text{VI}}. \quad (1)$$

Ara bé, a banda de la temperatura cal tenir en compte altres factors que també influeixen en la distribució absoluta dels GDGT's, com poden ser la salinitat i la concentració de nutrients, però que en termes relatius no afecten, o la profunditat i l'època de l'any. Per a interpretar el senyal de temperatura, cal tenir en compte l'origen i l'època estacional, informació que s'extreu analitzant de quina part de la columna d'aigua prové la temperatura que revela la *proxy*.. Sembla ser que el TEX₈₆ es correlaciona bé ($r^2=0.82$) amb la SST mitjana de l'estiu boreal.

Com ja s'ha mencionat anteriorment, el pic màxim de població de Crenarqueotes es dona quan hi ha poc fitoplàncton, per tant sembla ser que els GDGT's que acaben als sediments marins reflecteixen aquests períodes (Schouten *et al.* 2002). D'altra banda, es creu que el senyal de temperatura prové dels primers 100 metres de superfície de l'aigua del mar.

Wuchter *et al.* (2005) van realitzar diverses correlacions entre el TEX_{86} i la temperatura de la matèria orgànica en suspensió de l'aigua de mar, diferenciant-la segons la seva procedència (dels primers 100 metres o a partir dels 100 metres de la columna d'aigua). Van obtenir la millor correlació relacionant el TEX_{86} de la matèria orgànica particulada procedent dels primers 100 metres de la columna d'aigua amb la temperatura *in situ*. Per tant, van concloure que els GDGT's que arriben als sediments marins han estat biosintetitzats als primers 100 metres de la columna d'aigua. Probablement, les cèl·lules Crenarqueotes que contenen GDGT's precipiten ràpidament de la zona fòtica al sediment gràcies a la formació de nombrosos agregats a la zona superficial de la columna d'aigua, on hi ha una intensa xarxa tròfica.

La correlació de l'índex TEX_{86} amb la temperatura mitjana anual de l'aigua oceànica trobada per Wuchter *et al.*, (2005) es correspon a l'equació lineal descrita a la formula 2.

$$\text{TEX}_{86} = 0.015 \times T + 0.29 \text{ with } r^2 = 0.92, n = 58$$

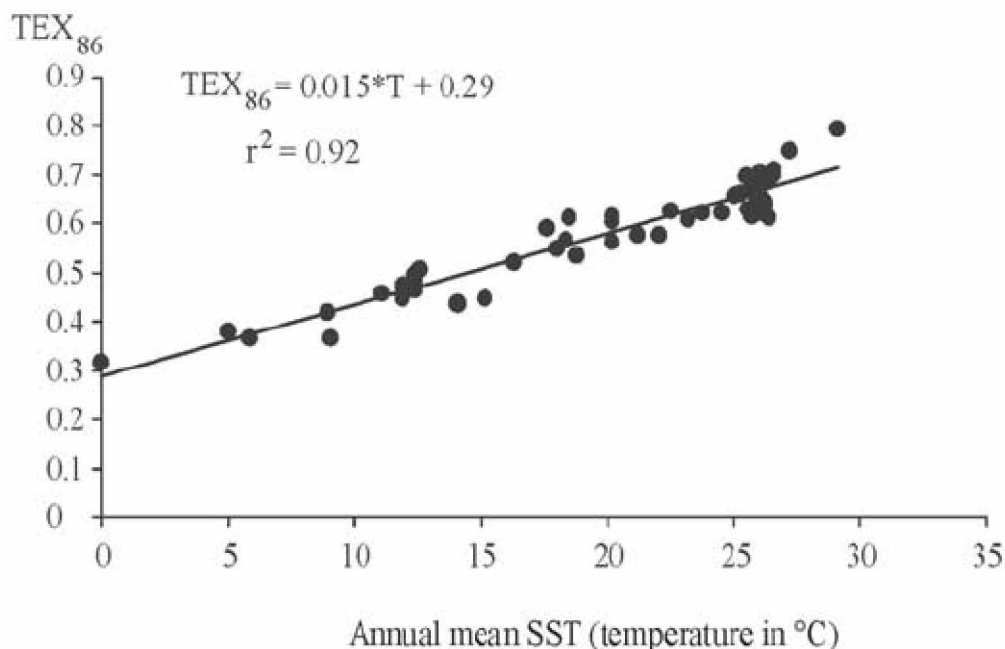


Figura 4.: Corva de calibració de la distribució dels GDGT marins millorada per Wuchter *et al.*, (2005) a partir de la de Schouten *et al.*, (2002). Font: (Wuchter *et al.*, 2005)

1.2.6 Índex d'aportació de matèria orgànica terrestre (BIT)

El desenvolupament de la tècnica HPLC/MS (cromatografia líquida d'alta resolució acoblada a un espectròmetre de masses) per l'anàlisi dels GDGT's ha permès la identificació dels GDGT's no isoprenoidals (estructures I, II i III, figura 5). Encara que el seu origen encara és incert, un estudi recent indica que es deriven d'organismes que viuen en ambients terrestres (Hopmans *et al.*, 2004)

Aquests tipus de GDGT's no isoprenoidals, que són ramificats, es poden utilitzar per calcular l'índex BIT (**B**ranch**e**d **I**sopren**o**id**a**l **T**etra**e**ther), que en funció de la quantitat de GDGT's ramificats en relació al Crenarqueol marí i de sediments lacustres, es pot correlacionar amb la quantitat de matèria orgànica d'origen terrestre que té aquell sediment. Això permet un nou sistema per detectar el carboni orgànic del sòl, i l'aportació fluvial als ambients marins i lacustres utilitzant l'anàlisi de GDGT's.

L'absència dels GDGT's V en el sòl suggereix que els organismes que biosintetitzen els GDGT's ramificats no biosintetitzen els isoprenoides com el GDGT V. Els GDGT's ramificats poden ser trobats tant en sediments marins, de mar obert i a la costa, com lacustres, fet que suggereix que no només són produïts en sòls terrestres sinó que també podrien ser sintetitzats als mars i llacs. No obstant, els resultats obtinguts per Hopmans *et al.*, (2004) suggereixen que els GDGT's ramificats es deriven molt més fortament d'ambients terrestres que no pas de marins.

És clar, doncs, que els GDGT's ramificats presents en sediments marins i lacustres són transportats via materials terrestres. El Crenarqueol és el component majoritari en les zones d'aigua, a diferència del sòl en què és el menor component. D'aquesta manera, el Crenarqueol en els sediments és senyal d'aportació aquàtica. Llavors, les dues estructures similars dels tipus de GDGT's, GDGT's ramificats i el Crenarqueol, representen l'aportació marítima i terrestre d'un sediment. Basant-se en aquest fet, es pot establir un índex basat en l'abundància d'aquests dos tipus de GDGT's, amb els quals es pot estimar la quantitat relativa de carboni orgànic terrestre en mar obert, a la costa i en sediments lacustres.

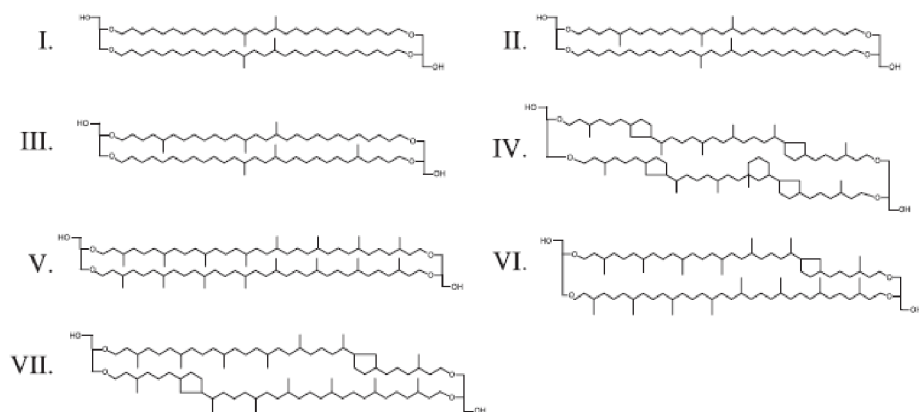


Figura 5: Estructures químiques utilitzades en el càlcul de l'índex d'aportació de matèria orgànica d'origen terrestre BIT. Font: (Hopmans et al., 2004)

Aquest BIT, (**B**ranch*ed* and **I**soprenoid **T**etraether [Tetraèters ramificats i isoprenoidals]), està basat en l'abundància dels GDGT's ramificats, que representen la matèria orgànica d'origen terrestre, i el Crenarqueol, que representa la matèria orgànica aquàtica, i es defineix per:

$$\text{BIT} = \frac{[\text{I} + \text{II} + \text{III}]}{[\text{I} + \text{II} + \text{III}] + [\text{IV}]} \quad (3)$$

El GDGT V va ser exclòs d'aquest índex perquè tan pot venir del mar com de la terra. L'índex BIT està comprès entre el 0, (no contingut en GDGT's ramificats) i l'1 (no hi ha Crenarqueol).

És important destacar que no reflecteix els transport aeri de matèria orgànica però sí que es pot fer servir com a indicador principal del transport fluvial de matèria orgànica terrestre.

L'índex BIT estima les quantitats relatives de matèria orgànica terrestre i aquàtica en la costa marina, mar obert i sediments lacustres. Hi ha molts avantatges d'utilitzar els lípid de tetraèter enfront altres *proxies* moleculars. Primerament, els components terrestres tenen una estructura química similar que els GDGT's isoprenoidals, de manera que tenen velocitats de degradació similars durant el procés de sedimentació. En segon lloc, els GDGT's ramificats es deriven dels que semblen uns organismes

ubics al medi terrestre i no són selectius de cap tipus de vegetació. Similarment, el Creanqueol es ubica a la columna d'aigua en sediments marins i lacustres. A més, els GDGT's són analitzats en un únic anàlisi del sediment i no requereix un procés d'extracció química concret ni específic, com passa per l'anàlisi de la lignina (Hopmans *et al.*, 2004). Finalment, els GDGT's ramificats es troben en quantitats altes en sediments de més enllà que el Cretaci.

1.2.7 Temperatura mitjana anual de l'aire (MAAT)

Al 2006, Weijers *et al.*, van identificar un grup nou de GDGTs d'origen terrestre. Aquests estan formats per grups de 4 a 6 metils lligats a cadenes amb n-alquils amb un contingut de 0 a 2 anells de ciclopentà en la cadena d'alquil. Encara no se sap per quin organisme és produït aquests tipus de lípids ramificats, encara que es sospita d'un tipus de bactèria anaeròbica del sòl. Aquests anells de ciclopentà estan correlacionats amb la concentració de pH del sòl, ($R^2=0.70$), expressada en la proporció CBT (**Cyclisation Branched Tetraethers**) i que es pot veure a la fórmula 4 i amb la MAT (**Temperatura Anual Mitjana** [$R^2=0.62$]), expressada per la proporció MBT (**Methylation index of Branched Tetraethers**) que es pot veure a la fórmula 5, que a més està correlacionada negativament amb el pH ($R^2=0.37$). D'aquesta manera, si s'ajusten ambdós índexs, el CBT i el MBT, s'obté que la variació de l'índex MBT es pot explicar per la variació dels altres dos paràmetres, el MAT i el pH. Aquest fet indica que la distribució relativa dels GDGT's en el sòl es pot utilitzar per estimar la temperatura anual de l'aire i el pH del sòl.

$$CBT = -\log \left(\frac{([Ib] + [IIb])}{([I] + [II])} \right) \quad (4)$$

$$MBT = \frac{[I + Ib + Ic]}{[I + Ib + Ic] + [II + IIb + IIc] + [III + IIIb + IIIc]} \quad (5)$$

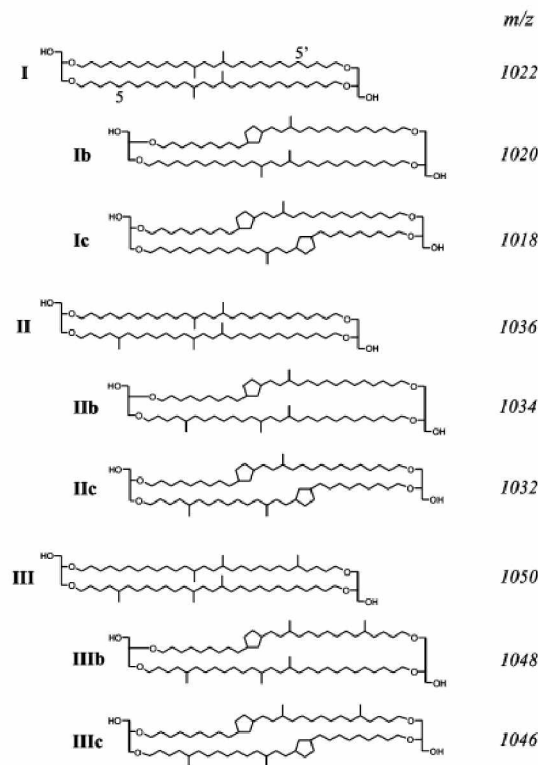


Fig. A1. Chemical structures of the branched glycerol dialkyl glycerol tetraether (GDGT) membrane lipids discussed in the text.

Figura 6: Estructures químiques dels GDGT's ramificats utilitzats en el càlcul dels índexs CBT i MBT, que al seu torn serveixen per calcular la temperatura anual de l'aire (MAT) (Font: Weijers *et al.*, 2006)

El rang del CBT està comprès entre just per sobre de 0 i 2.17, i presenta la correlació lineal ($R^2=0.70$) amb el pH del sòl expressada en la fórmula 6. En el mateix sentit, s'obté la correlació de l'índex MBT amb l'índex CBT, per mitjà de la qual s'obté la MAT i que es troba representada en la formula 7. Aquesta correlació és de caràcter fort ($R^2=0.77$).

$$\text{CBT} = 3.33 - 0.38 * \text{pH} (R^2 = 0.70) \quad (6)$$

$$\text{MBT} = 0.122 + 0.187 * \text{CBT} + 0.020 * \text{MAT} (R^2 = 0.77) \quad (7)$$

1.3 El Clima del Quaternari

El Quaternari, dels 1,8 Manys (Milions d'anys) abans del present fins a l'actualitat (Williams *et al.*, 1998) és el període geològic més recent i, juntament amb el Terciari, pertanyen a l'era Cenozoica, que inclou els últims 65 Manys. Fenòmens com la distribució geogràfica actual dels oceans, la de les grans masses i acumulacions de gel, i la dels continents, amb les seves regions morfoclimàtiques corresponents, a més

d'un nombre elevat d'episodis geològics d'escala regional: l'aixecament de la serralada de l'Himàlaia, l'acumulació massiva de gel a l'Antàrtic, el tancament de l'istme de Panamà, la formació de les plaques de gel al continent Nord-americà, l'escalfament i la desertització de la zona intertropical i l'expansió de la sabana enfront de la selva tropical; estan tots relacionats amb moviments tectònics globals durant el Terciari que han deixat la seva empremta en cadascuna de les dues èpoques del Quaternari, el Plistocè i l'Holocè. Per una altra banda, durant el Quaternari es van produir grans acumulacions de gel, primer a l'Antàrtida, aproximadament fa 20 Manys, i considerablement més tard, cap al 2.4 Manys A.P. (Abans de l'època Present), a bona part del continent Nord-americà. L'explicació a aquest desfasament entre ambdós hemisferis no està clara, encara que es creu que està relacionada amb canvis cíclics en l'òrbita Terrestre i a oscil·lacions en l'eix terrestre que van fer que les grans plaques de gel de l'hemisferi Nord experimentessin un cicle característicament lent de formació de les condicions *Glacials* completes, seguides per una fusió ràpida del gel i la posterior desglaciació (Williams *et al.* 1997). Aquestes variacions en les capes de gel entre ambdós hemisferis van tenir també efectes en el nivell dels oceans durant el Quaternari per raons de reajustaments isostàtics i altres fenòmens tectònics produïts per les oscil·lacions locals i globals del nivell dels oceans.

Els isòtops marins, a partir del qual es calcula l'índex $\delta^{18}\text{O}$, suggereixen que fins als 0,9 Ma, el ritme dominant de creixement i recessió de les grans acumulacions de gel era de 41 Kanys (Kiloanys [=1000 anys]), obeint els canvis cíclics de la obliqüitat de l'òrbita terrestre. No obstant, les glaciacions del Quaternari posterior, ocorren amb una periodicitat del voltant de 100 Kanys, precedides per un lent i continuat refredament seguit per una ràpida desglaciació (Williams *et al.*, 1998). Mentre dura aquest refredament tan lent, de duració aproximada entre 70 i 90 Kanys, es donen un nombre considerable de retorns lleugers cap a condicions de temperatura més temperats, els *interstadials*, així com períodes de refredament poc habituals, els *stadials*. Finalment, el màxim refredament que es va assolir durant el transcurs de l'última era *Glacial*, va provocar el corresponent màxim volum de gel, assolit en el pic *Glacial*. La desglaciació, per això, també intercalada per fluctuacions en la temperatura i el volum del gel, va permetre llavors un retorn molt ràpid cap a condicions interglacials, amb temperatures càlides com les que es donen actualment.

L'últim període de més volum de gel, que va acabar fa 10 Kanys, i que marca l'inici de les condicions temperades interglacials característiques de l'Holocè, (moment que

també s'anomena Terminació I), és simplement l'última era *Glacial* de les moltes que s'han donat en la història del clima de la Terra.

Els períodes de creixement intensificat del volum de gel s'han utilitzat per dividir la última era *Glacial* en etapes. D'aquesta manera, es classifica en: subetapa superior, subetapa central i subetapa inferior, amb la cronologia i els noms següents:

- El *Wisconsin Late - Weichsel substage*: 24-10 Kanyes A.P.
- *Middle substage* : 74-24 Kanyes A.P.
- *Early substage* : 117- 74 Kanyes A.P.

Per a les èpoques anterior al *Early substage*, les condicions se sap que eren càlides i temperades, ja que es corresponen a l'última era interglacial, anomenada *Eemian interglacial* a Europa. Després d'aquesta època, es va donar l'última era *Glacial*, assolint-se les condicions màximes *Glacials* als 21-17 Kanyes A.P., moment conegut com el LGM (***Last Glacial Maximum***), després d'un refredament que va comprendre les *Early* i *Middle substage*.

Els testimonis de gel proveeixen testimonis molt valuosos de la temperatura i reflecteixen canvis climàtics a escala global. La data de l'escalfament produït després del final de l'etapa freda *Younger Dryas*, als 10.5 Kanyes A.P., que és una fase amb moltes característiques dels *stadials*, i que va començar i acabar molt ràpid, ha de ser considerada com una transició entre els períodes *Glacial* i l'*interglacial*. Huguen *et al.* (1996), suggereixen que el YD va acabar en menys d'1 any, en canvi Dansgaard *et al.*, (1993) diu que ho va fer en 50 anys i que es van disminuir 7°C aproximadament. L'escalfament a partir d'aquest moment va ser extremadament ràpid.

1.3.1 Fluctuacions de la temperatura i esdeveniments climàtics sobtats

Durant l'última època *Glacial*, es van donar oscil·lacions de la temperatura aproximadament cada 2.5 Kanyes. És possible que no hi hagi causes climàtiques o patrons climàtics per aquests fenòmens. Williams *et al.*, (1997) afirma que Johnsen *et al.*, (1992) han documentat almenys 11 *interstadials* temperats en els últims 40 Kanyes, de durada entre 500 anys i 2 Kanyes.; i que Dansgaard *et al.*, (1989)., han documentat 24 *interstadials* a l'última era *Glacial*. Cada *interstadial* comença abruptament, amb un increment molt ràpid de la temperatura, d'aproximadament 7°C en poques dècades. Seguint a aquest augment, les condicions es deterioren lentament, assolint temperatures entre 12 i 13°C més fredes que actualment.

Les fluctuacions sobtades i abruptes de la temperatura observades en els testimonis de gel es coneixen com els esdeveniments *D-O*. (*Dansgaard-Oeschger events*), i encara romanen inexplicats. Encara que les variacions d'alta freqüència de la temperatura no només es presenten en períodes de desglaciació, els testimonis marins han revelat un comportament distintiu en la incidència dels esdeveniments *D-O*, i que es caracteritzen per cicles de refredament progressiu, de lapse de temps entre 10 i 15 anys (Lowe&Walker, 1997), a més de ser un mecanisme generador dels cicles de Bond, que són esdeveniments semblants als *D-O* però de freqüència més elevada.

L'estudi de sediments de testimonis sedimentaris del Nord de l'Atlàntic ha revelat un altre fenomen que està clarament relacionat amb el mecanisme generador dels cicles de Bond, els *Heinrich Events* (Lowe&Walker, 1997). Aquests esdeveniments van ocórrer durant l'últim període *Glacial*, durant els quals enormes quantitats d'icebergs es van desprendre de les glaceres i van travessar l'oceà Atlàntic. Aquests icebergs contenien gran quantitat de materials que les glaceres que els havien format havien erosionat, així que mentre navegaven per l'oceà i es fonien, deixaven anar al fons marí materials amb unes característiques litològiques especials i que es poden distingir molt bé si s'analitzen els sediments marins. A més, a mesura que s'anaven fonent aquests grans icebergs, s'anaven alliberant grans volums d'aigua molt freda al Nord de l'Atlàntic, de manera que aquesta addició de grans volums d'aigua molt freda va modificar les característiques de l'oceà i va pertorbar la circulació termohalina, la qual va provocar unes oscil·lacions de la temperatura a escala global, anomenades *Heinrich Events*.

1.4 Descripció de la zona d'estudi

1.4.1 Context geogràfic del llac Baikal

El llac Baikal, situat al sud-est de Sibèria és el llac més profund i voluminós de la Terra. És un llac molt oligotròfic, propi dels llacs profunds i de regions muntanyoses, i les distribucions horitzontals i verticals del plàncton depenen fortament de la temperatura (Bolgrien *et al.*, 1995). La batimetria del llac Baikal és un factor decisiu en la dinàmica de la temperatura estacional. El llac es divideix en tres conques, amb profunditats màximes de 1416, 1638 i 890m, que es corresponen a la conca sud, central i nord del llac. Les conques sud i central estan dividides pel delta que forma el riu Selenga a la seva desembocadura al Baikal, mentre que entre la conca central i la Nord hi ha l'*Academician ridge*. Les vores es caracteritzen per ser molt escarpades, especialment al llarg de tota la ribera oest. El llac Baikal té també tres badies

principals, que s'anomenen les badies de *Barguzin*, *Chivyrkuiski* i *Maloe More*, i tres rius tributaris principals, els rius *Selenga*, *Barguzin* i l'*Angara* superior.

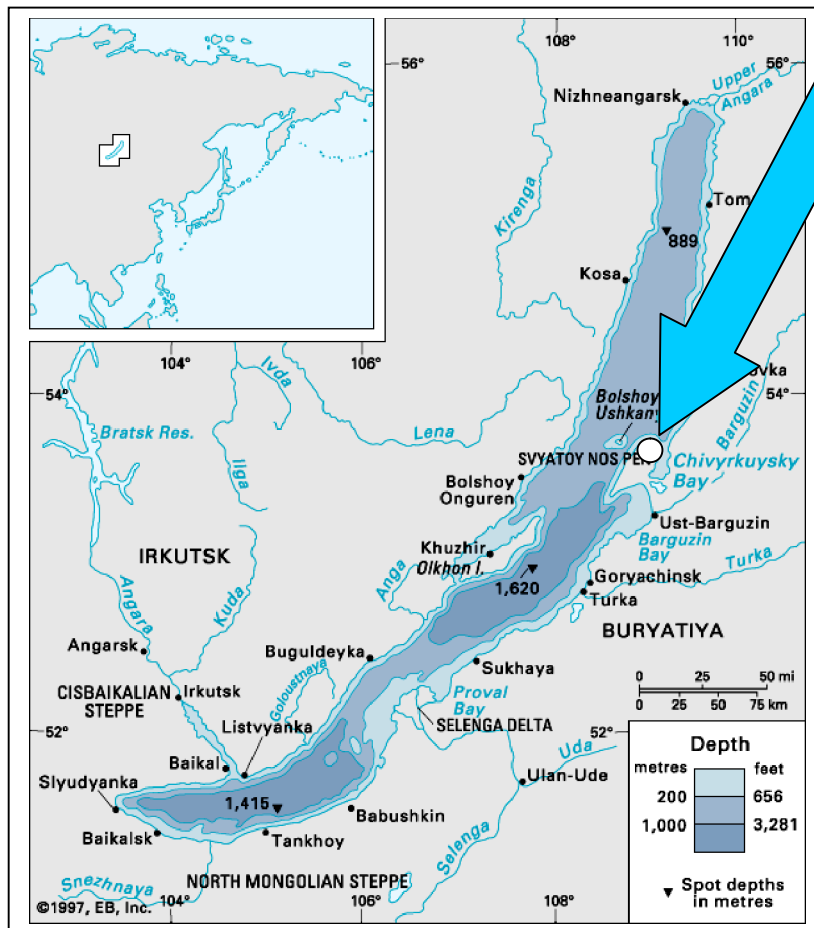


Figura 7: Mapa del Llac Baikal que inclou la localització exacte del testimoni CON-01-603-02 utilitzat en el present estudi.

També es pot observar els tres rius tributaris més importants del llac i les tres badies principals situades a la riba est i una representació de l'extraordinària batimetria del llac Baikal

Font: a partir de (Bolgrien et al., 1995)

Posseeix més de 300 cursos d'aigua, la majoria torrents de les muntanyes circumdants, d'altitud compresa entre 2000 i 3000 metres. El riu emissari principal és el curs inferior de l'*Angara*, que el drena mitjançant un congost. El nivell de l'aigua del llac Baikal té una variació anual mitjana de 75 cm, amb un mínim a l'abril i un màxim a setembre.

El llac Baikal es troba situat en la vall d'un rift, estant localitzat entre els 51 i els 56° N de latitud i envoltat de grans muntanyes. La depressió sobre la qual està assentat encara actualment continua enfonsant-se. La temperatura estival de les capes superiors d'aigua varia entre els 13 i els 14°C, però a partir dels 200 metres es troba una temperatura gairebé constant de 4°C fins al fons. La superfície es glaça del desembre fins al Maig, formant-se una coberta de gel de més d'un metre d'espessor que cobreix tota la superfície del llac, característica atípica dels grans llacs, ja que al

tenir longituds tan elevades, estan sotmesos a una barreja constant per part del vent. Al 1984, Sitnikova *et al.*, van trobar que la gran majoria del llac estava gelat a principis d'Abril, mentre a mitjans de Maig es limitava a la zona de la vora a la conca sud i central, mentre que la nord estava coberta per trossos de gel trencadís, i que aquest gel tenia tendència a acumular-se a vessant est degut a l'efecte dels vents de component oest. No obstant, també van apreciar que el gel del llac es fonia completament en tot el llac a finals de Maig.

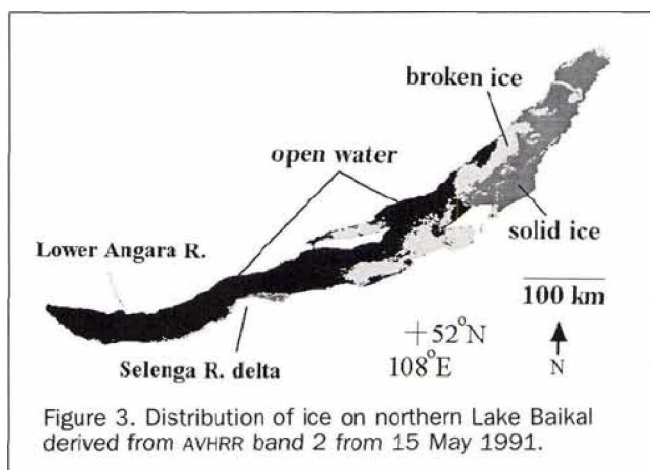


Figura 8: Distribució de la coberta de gel de la conca nord del llac Baikal en data del 15 de Maig del 1991 obtinguda amb una imatge per satèl·lit.

Font: (Bolgrien *et al.*, 1995)

Els corrents de convecció i la barreja de les aigües de diferents estrats provocada pel vent són el mecanisme primari responsable de la circulació de l'aigua profunda cap a capes superiors. A la primavera, és una característica comú dels grans llacs temperats del nord l'ocurrència de fronts temperats, formats en les zones de les vores del llac mitjançant la combinació de l'escalfament solar i el desgelament primaverenc.

Baikal	
Localització	51° 29' – 55° 46' N
Origen	Tectònic
Volum (km ³)	23.000
Profunditat mitjana (m)	730
Superfície (m ²)	31.500
Perímetre costal (Km)	2.200
Longitud Mitjana (Km)	674
Amplada màxima (Km)	74
Zona de captació (Km ²)	540.000

Taula 1:

Quadre resum explicatiu de les característiques morfològiques del llac Baikal.

Font: a partir de (Bolgrien *et al.*, 1995)

Aquests fronts actuen separant la regió tèrmicament estratificada interior del llac, on les temperatures són superiors a 4°C, de la zona isotèrmica més exterior i estratificada inversament, on la temperatura és inferior a 4°C. (Bolgrien *et al.*, 1995).

1.4.2 Context sedimentari del llac Baikal

El sediments de la conca Nord del llac Baikal proveeixen un arxiu paleoclimàtic excepcional i d'alta qualitat d'un interval de temps de gran envergadura fins als 12 Ma A.P., i de gran detall (Karabanov *et al.*, 1998, 2000), amb resolucions molt elevades, de centenars i milers d'anys, i d'una sensibilitat molt alta a l'energia solar (Colman *et al.*, 1995; Williams *et al.*, 1997) i per tant un testimoni de referència dels cicles paleoclimàtics de l'interior del continent asiàtic (Propenko *et al.*, 2001). La seva forta continentalitat, com es pot veure a la figura 7, fa d'aquest llac un lloc principal per estudiar l'extensió de les característiques dels canvis climàtics hemisfèrics i globals

En aquest sentit, l'estudi paleoclimàtic de la regió del llac Baikal aporta informació important que concerneix les interaccions entre els sistemes atmosfèrics de l'Atlàntic i del continent asiàtic perquè representa la frontera entre l'oest de Sibèria, que està afectat d'una manera important pel transport atmosfèric de l'Atlàntic (Propenko *et al.*, 2001), i el centre i l'est de Sibèria, les quals estan influenciades per les zones d'altres pressions atmosfèriques de Sibèria. A més, com que la major part de la conca del Baikal, la zona de captació del riu Selenga, està localitzada en les àrides estepes de Buryata i Mongòlia, el llac Baikal és actualment la frontera entre les zones àrides i humides de la zona central d'Àsia.

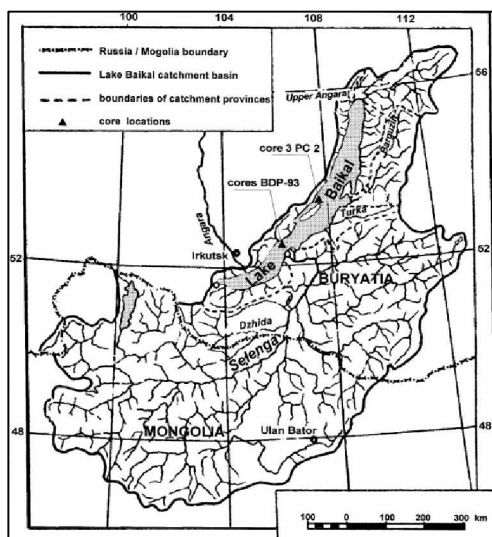


Figura 9: Zona de captació del llac Baikal: Es poden diferenciar l'estepa de Mongòlia, al llarg de la qual el riu Selenga s'estén, i la zona russa de Buryatya.

Font: (Karabanov *et al.*, 2000)

1.4.3 Context paleoclimàtic del llac Baikal

La zona central d'Àsia posseeix característiques climàtiques úniques i importants, com la ocurrència estacional del Monsó, un caràcter continental molt acusat i el fet de trobar-se molt allunyada de la influència oceànica i de les grans acumulacions àrtiques de gel, motiu pel qual s'impedeix una connexió senzilla amb els successos climàtics de les regions oceàniques de l'Atlàntic i del Pacífic (Oberhänsli & MacKay, 2005).

Malgrat aquestes condicions úniques, s'han realitzat un nombre reduït de reconstruccions paleoclimàtiques, motiu pel qual la història climàtica d'aquesta regió encara no s'entén ni es coneix prou bé. No obstant això, entre les reconstruccions que s'han fet d'aquesta zona, són importants la utilització de *proxies* basades en restes inorgàniques, com els testimonis de microfòssils silicis, que han jugat un paper fonamental en la reconstrucció paleoclimàtica de la zona (Grachev *et al.*, 1998) degut a l'acumulació de silici biogènic (BioSi) de les algues diatomees i que està relacionada a canvis dràstics forçats per les condicions climàtiques, de manera que l'acumulació de silici orgànic i l'abundància de les diatomees és alta durant els pics de temperatura interglacial, i reduïts durant episodis de condicions climàtiques fredes, assolint valors de zero durant èpoques *Glacials*. (Karabanov *et al.*, 1998). Aquests models de variació es repeteixen i reflecteixen cada cicle glacial/interglacial i estan altament correlacionats amb els canvis globals de la temperatura i del volum del gel, fet corroborat per la correlació de la susceptibilitat magnètica dels testimonis del Baikal suggerint que l'abundància de les diatomees i de la productivitat del silici orgànic reflecteixen canvis globals de temperatura (Colmant *et al.*, 1995; Williams *et al.*, 1997).

Recentment, Hampton *et al.*, (2008), mitjançant l'aplec de dades procedents de registres instrumentals des de fa 60 anys, han indicat que l'escalfament que s'ha produït a Sibèria ha sobrepassat totes les estimacions predites d'escalfament a qualsevol lloc, i que s'han observat augments de la LST (**L**ake **S**urface **T**emperature [Temperatura superficial del llac]) molt significants, que a més són consistents amb estudis que indiquen un escalfament ràpid de Sibèria i canvis a llarg termini en la coberta de gel del Baikal (William *et al.*, 1998). De manera similar, aquestes investigacions han reportat canvis considerables en la biomassa algal i en la composició del zooplàncton amb conseqüències directes en el cicle dels nutrients en un ambient oligotròfic com el del Baikal.

1.5 Objectius

L'objectiu general d'aquest projecte final de carrera és augmentar la resolució en la reconstrucció de la temperatura de la zona del llac Baikal durant l'Holocè i el Plistocè més recent, període que compren aproximadament els últims 60.000 anys, per tal d'aportar noves dades paleoclimàtiques que contribueixin en l'anàlisi de la hipòtesi de la interconnexió climàtica, segons la qual, canvis en les condicions climàtiques tenen un abast global degut a la interactuació entre certs paràmetres ambientals entre la hidrosfera i l'atmosfera. Per aconseguir dur a terme aquest propòsit, s'ha establert la prioritat d'integrar els resultats obtinguts en aquest augment de la resolució de la temperatura i de l'escala temporal a la que es produeix, amb uns resultats d'un anàlisi previ en la mateixa zona i període, però de resolució menor (Escala *et al.*, r.n.p. [resultats no publicats]). El motiu d'aquesta necessitat és de l'obtenció d'un registre acurat i precís dels canvis climàtics esdevinguts en la conca Nord del llac Baikal durant els últims 60.000 anys.

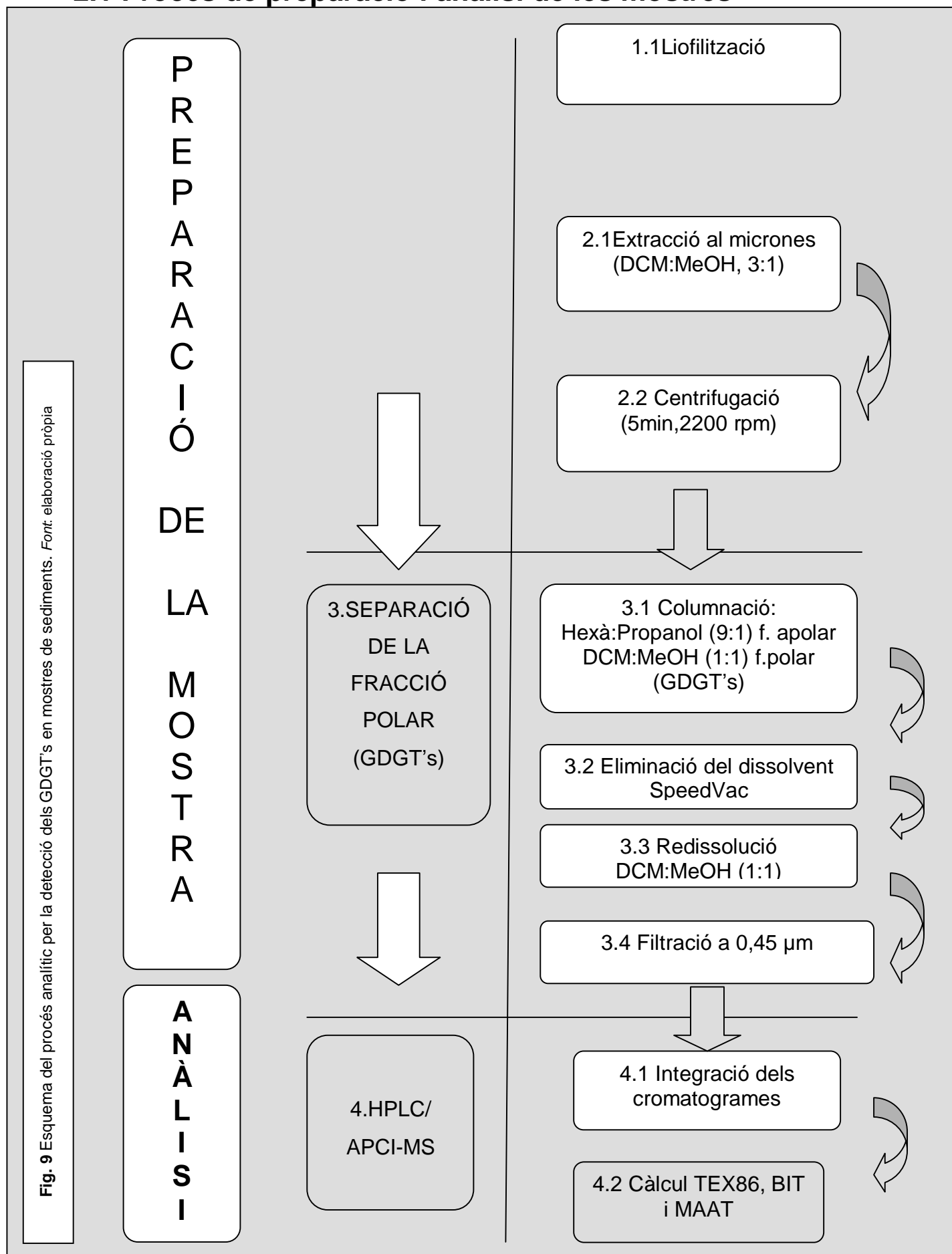
Per a dur a terme aquest objectiu general s'ha establert la consecució prèvia dels següents objectius específics:

- Utilitzar les *proxies* de reconstrucció quantitativa de la temperatura TEX₈₆ (veure punt 1.2.5), MAAT (veure punt 1.2.7) i BIT (1.2.6) i estimar les tendències de la temperatura superficial de l'aigua (LST), de l'aire (MAAT) i l'índex d'aportació terrestres (TOM,[BIT]) de la conca Nord del llac Baikal del període estudiat.
- Avaluar la qualitat i la fiabilitat de les dades resultants de la integració de dos mostres de resultats de mètodes diferents a resolucions diferents.
- Analitzar el comportament general del clima de la conca Nord del llac Baikal durant el lapse de temps que compren la investigació.
- Identificar successos climàtics curts i abruptes durant el període de temps estudiat a la conca Nord del llac Baikal, centrant-se amb el *Heinrich events* i els produïts durant el pas del període glacial a l'interglacial actual, utilitzant per una banda els resultats de resolució augmentada i per l'altre els de les dues resolucions integrades.

- Comparar els resultats integrats amb les dues resolucions amb els registres paleoclimàtics a Grenlàndia i l'Antàrtida durant els últims 60.000 anys i establir l'existència d'interconnexions climàtiques entre els dos hemisferis terrestres.

2. METODOLOGIA

2.1 Procés de preparació i anàlisi de les mostres



2.2 Materials

2.2.1 Solvents

Els solvents utilitzats durant tot el procés del laboratori han estat:

- Diclorometà (DCM)
- Metanol (MeOH)
- Hexà
- n-propanol

Durant els processos de preparació, extracció, i separació s'ha emprat aquests mateixos solvents però indicats per la cromatografia de gasos (Suprasolv®, Merck). En canvi, durant la fase de filtració s'ha utilitzat solvents propis de la cromatografia líquida (Lichrosolv®, Merck).

Val a dir, que durant el procés al laboratori no s'ha utilitzat aquests solvents separatament sinó com a barreges a diferents dissolucions. La dissolució d'extracció utilitzada durant el procés està formada per una barreja de DCM:MeOH (3:1). A la separació de les fraccions apolar i polars s'ha emprat una barreja d'Hexà:MeOH (9:1) i de DCM:MeOH (1:1) respectivament. A la redissolució, la barreja emprada ha estat de DCM:MeOH (1:1). Pel que fa a la filtració, pas previ a l'anàlisi, la barreja utilitzada ha estat de Hexà:Propanol (99:1).

2.2.2 Substàncies

L'única substància que s'ha fet servir durant el procés ha estat l'òxid d'Alumini (Al_2OH_3), també anomenada alumina, quan en el procés de separació de les fraccions apolars i polars s'ha utilitzat com a element indispensable de la columna, degut a la seva alta capacitat de retenció iònica i adsorció.

2.2.3 Material de Laboratori

Gran part del material de laboratori utilitzat durant el procés es pot dividir en material de vidre reutilitzable, que acostuma a ser graduat, i material de vidre d'un sol ús. A més s'ha utilitzat peces metàl·liques, de ceràmica i de plàstic que es citen a continuació:

2.2.3.1 Material de vidre reutilitzable

- Tubs d'assaig *Pyrex* per la centrifugadora
- Tubs d'assaig per l'evaporador rotatori
- Morter
- Ampolles de vidre
- Provetes de 10mL, 50mL, 2,5 L
- Embuts
- Xeringa de filtració

2.2.3.2 Material de vidre d'un sol ús

- Pipetes grans
- Pipetes petites
- Vials
- Llana de Vidre

2.2.3.3 Material metàl·lic

- Pinces
- Peu de ferro
- Agulla

2.2.3.4 Material de ceràmica

- Morter
- Mà de morter

2.2.3.5 Material de plàstic

- Taps
- Vials de tefló (vessel)
- Agulles magnètiques
- Filtres 2 micres
- Taps per als tubs d'assaig de vidre i per als vials

2.3 Instruments

A continuació es procedirà a realitzar una breu descripció dels instruments més importants utilitzats durant el procés de tractament i anàlisi de les mostres.

2.3.1 Procés de tractament de les mostres

- *Cryodos freeze-dryer (Telstar)*. També es coneix amb el nom de biofilitzadora. La biofilització consisteix en una congelació de l'aigua de la mostra seguida per una deshidratació per sublimació per mitjà d'una bomba de buit. Aquest mètode té una eficiència més alta pel que fa a la preservació dels compostos presents a la matèria orgànica que la deshidratació de les mostres per subministrament de calor.
- *MARS 5 microwave accelerated reaction system (CEM)*. Utilitzat en el procés d'extracció de la matèria orgànica de la mostra. Ve equipat amb 14 vials de Tefló, el primer dels quals és el que s'utilitza com a blanc, i permet la incorporació d'una sonda per controlar la pressió i el calor.
- *Centrifugadora model Rotofix 32 (Hettich Zentrifugen)*. Es fa servir després de l'extracció per separar les fases líquides i sòlides de la barreja d'extracció composta pel dissolvent i la mostra.
- *Speedvac® concentrator SPD 111V (ThermoSavant)*. Es fa servir en diverses fases del procés i la seva funció principal és l'evaporació del solvent. Està connectada a una trampa freda i una bomba de pressió UVS400A. Aquest sistema permet que el solvent quedi retingut a la trampa freda, permetent combinar la pressió exercida pel sistema i la temperatura de les mostres. A més, a les mostres se les sotmet a centrifugació durant l'evaporació del solvent per prevenir que la mostra salti.
- *Assecador múltiple de flux de nitrogen (Alltech)*. S'utilitza a la fase final del procés de tractament de les mostres, a la fase de redissolució, per l'evaporació de petits volums de solvent en vials utilitzant un flux de nitrogen. El sistema està connectat a una bomba d'aigua que accelera el procés.

- Forn Mufla : Indispensable per evitar la contaminació de tot l'instrumental de laboratori reutilitzable i no graduat. El seu mecanisme consisteix en sotmetre a altes temperatures per combustió elèctrica, en el cas del procés a 450°, els instruments tot aïllant-los de l'exterior.
- Balança de precisió: S'utilitza a la fase inicial del procés de preparació de les mostres de sediments per l'anàlisi, tot just abans de l'extracció, per pesar la quantitat de sediment que s'analitzarà.
- Dessecador de vidre: En aquest procés s'utilitzen de dos tipus, de vidre (quan la mostra està calenta), o bé de plàstic. És necessari per a refredar i conservar certs tipus de substàncies que necessiten estar tancades dins d'un recinte amb un dessecant per tal de facilitar la seva dessecació i el manteniment de les seves característiques. En el procés de preparació s'utilitza per conservar l'alúmina en les condicions idònies d'utilització.

2.3.2 Anàlisi de les mostres

2.3.2.1 Sistema HPLC

La cromatografia líquida d'alta resolució és una tècnica analítica instrumental molt versàtil que es basa en l'aplicació a la cromatografia líquida tradicional, les teories i aplicacions que van ser originàriament ideades per la cromatografia de gasos. La tècnica cromatogràfica es fonamenta en el principi que els components d'una mescla qualsevol es separen segons les diferents velocitats amb què es desplacen a través d'una fase estacionària, quan són transportats per una fase mòbil líquida (Skoog, A. D. *et al.*, 1997). D'aquesta manera, en una cromatografia de columna, la fase estacionària està retinguda en un tub estret, i la fase mòbil es fa passar a través d'un tub per pressió. Aquest fet provoca una el·lució, que consisteix en el desplaçament de soluts a través d'una columna per addició successiva de dissolvent. Al introduir més fase mòbil, es força a la porció de mostra dissolta a descendre per la columna, on tenen lloc nous repartiments entre la fase mòbil i noves zones de la fase estacionària. Donat que el solut sols es pot moure amb la fase mòbil, la velocitat mitjana a la que migra aquest depèn de la fracció de temps que passa en aquesta fase, essent petita en soluts que són retinguts fortament per la fase estacionària i més gran quant més probable la seva retenció en la fase mòbil.

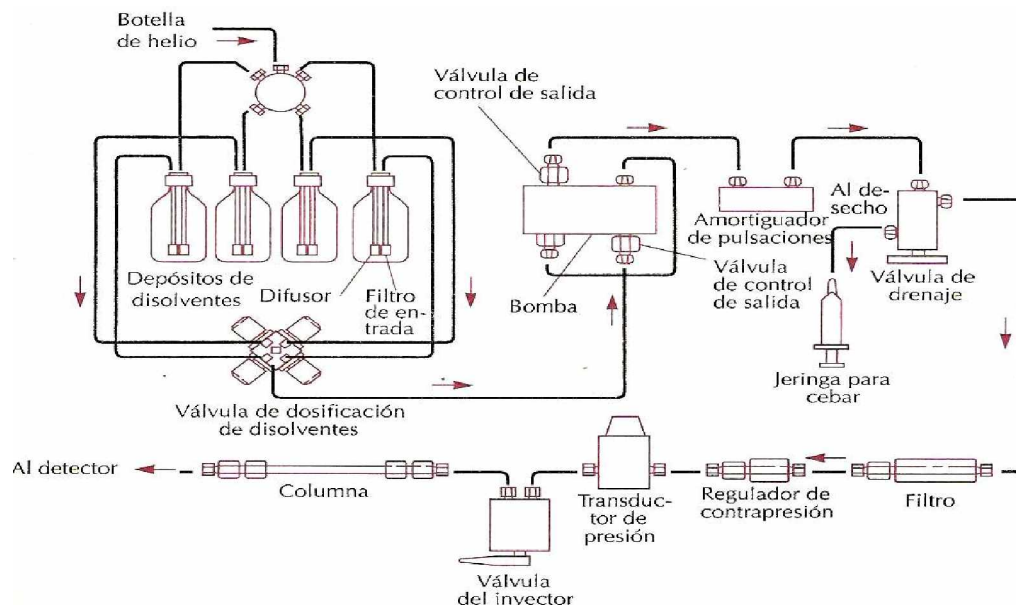


Figura 10: Columna HPLC amb precolumna reemplaçable.
Font: Harris, C. *et al*, 2003

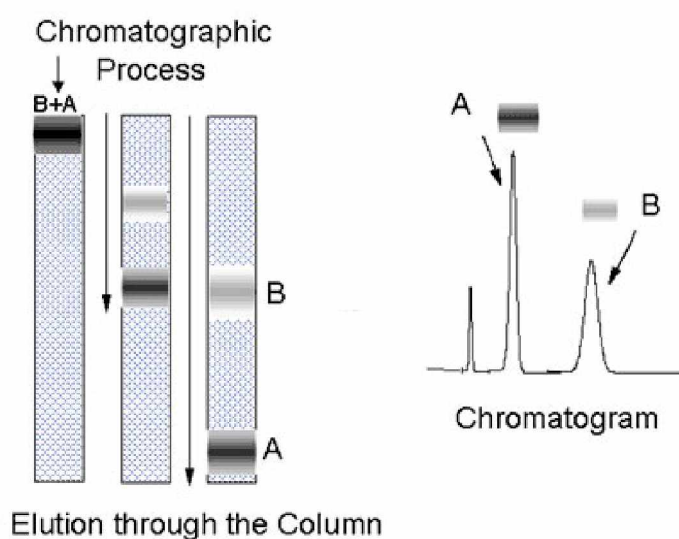


Figura 11:
Procés cromatogràfic de separació de components (Skoog *et al.*, 1997)

La cromatografia de líquids d'alta resolució (HPLC) utilitza una pressió elevada que força el solvent a circular a través de les columnes tancades que contenen partícules molt fines que donen separacions de resolucions elevades (Skoog *et al*, 1997). D'aquesta manera un increment de la velocitat amb què el solut s'equilibra entre la fase mòbil i l'estacionària augmenta l'eficàcia de la cromatografia, encara que s'hagi de pagar el preu que la resistència al flux del solvent augmenti, i per tant, la pressió que s'haurà d'exercir al sistema.

Pel que fa a la columna, solen ser d'acer o de plàstic, de 5 a 30 cm de llargària i no més de 5mm de diàmetre intern de la columna. A més, el sistema té protegida l'entrada en aquesta columna, anomenada principal, per una precolumna, que també es pot dir de protecció, i que essent més curta, conté la mateixa fase estacionària que la principal, per adsorbir partícules fines i soluts. És habitual que a la columna se li sotmeti a un escalfament, ja que un augment de la temperatura de la columna disminueix la viscositat del solvent, la qual cosa redueix el temps de retenció i millora la resolució perquè accelera la difusió dels soluts (Skoog *et al.*, 1997).

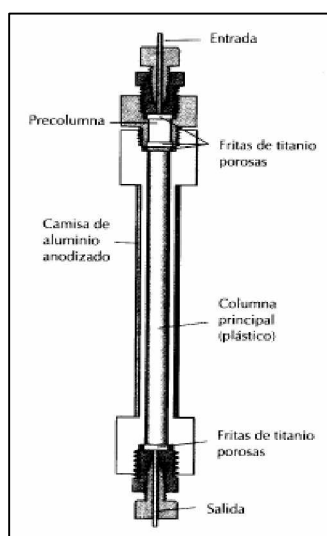


Figura 12: Columna HPLC amb precolumna reemplaçable. Font: Skoog *et al.*, 1997)

La fase estacionària sol estar reblerta amb partícules microporoses de sílice, esfèriques i extremadament pures, que són permeables al solvent i tenen un àrea superficial molt gran. Finalment, i pel que fa referència a l'el·lució, en l'HPCL es pot donar l'el·lució isocràtica, aquella que es duu a terme amb un únic solvent, o bé l'el·lució per gradient, que és aquella en la que s'afegeixen quantitats creixents de solvent B al solvent A per tal de crear un gradient continu.

2.3.2.2 Interfície de ionització química a pressió atmosfèrica (APCI)

L'espectrometria de masses s'empra molt sovint en la detecció cromatogràfica perquè pot proporcionar informació tant qualitativa com quantitativa, essent una tècnica altament selectiva amb l'analit que s'està estudiant. Ara bé, presenta l'inconvenient de necessitar un buit elevat per evitar les col·lisions moleculars durant les separacions dels ions, per contra que la HPLC és una tècnica que requereix pressions molt elevades. En aquest sentit és necessari també eliminar l'excés de matèria entre el cromatògraf i l'espectròmetre, amb l'afegit que el líquid de la columna en la cromatografia de líquids crea un volum enorme de gas quan és vaporitzat en la interfície entre la columna i l'espectròmetre de masses (Skoog *et al.*, 1997). És per aquest motiu que la major part

del gas s'ha d'eliminar abans de la separació dels ions, juntament amb els additius no volàtils de la fase mòbil, emprats habitualment en cromatografia. La interfície de ionització química a pressió atmosfèrica és un dels mètodes principals per passar l'eluat del cromatògraf de líquids a l'espectròmetre de masses. L'APCI utilitza calor i un flux coaxial de N_2 per a convertir l'eluat en una boira fina d'aerosol des del qual el solvent i l'analit s'evaporen, ja que són introduïts en un nebulitzador pneumàtic i

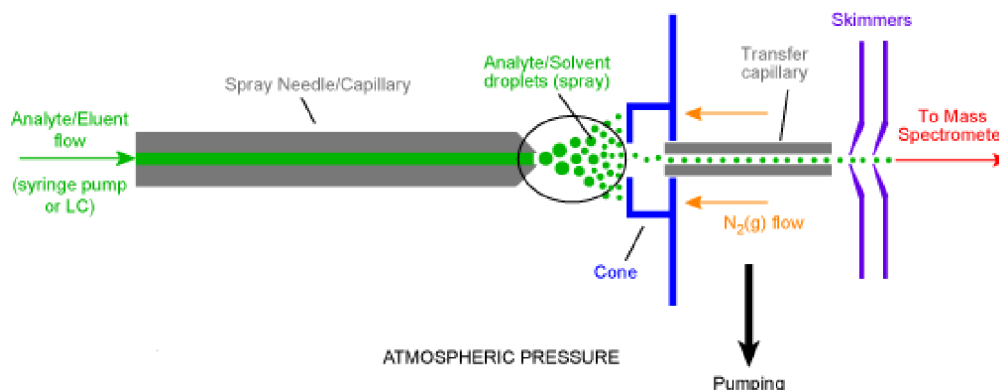


Figura 13: Representació gràfica de l'interfície d'ionització química a pressió atmosfèrica . Font: Font:University of Bristol (<http://www.bris.ac.uk/>)

desolvatats en un tub de quarts, produint nous ions a partir de les reaccions entre els ions i les molècules en fase gasosa.

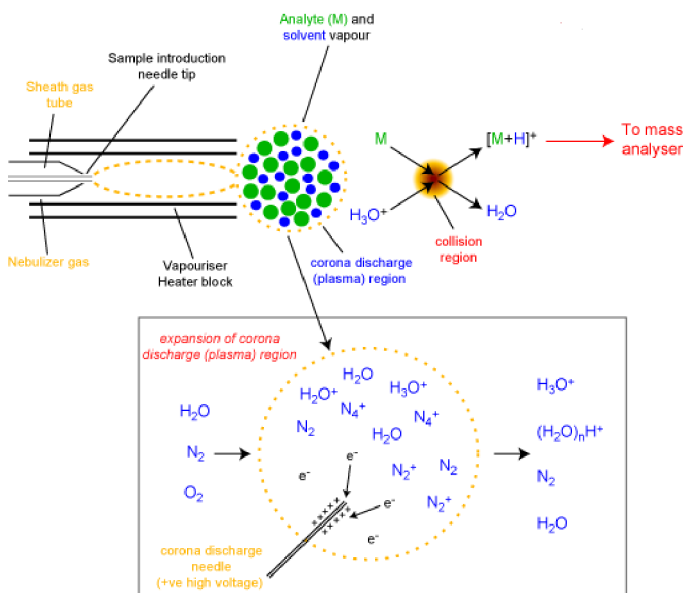


Figura 14:

Representació gràfica del nebulitzador de l'interfície d'ionització química a pressió atmosfèrica

Font: Font:University of Bristol (<http://www.bris.ac.uk/>)

Una característica, però que diferencia aquesta tècnica de la resta és que s'aplica un potencial de 2 a 3kv a una agulla metàl·lica situada en el camí de l'aerosol, que ionitzarà les molècules del solvent. Degut a una combinació de col·lisions i reaccions

de bescanvi de càrrega entre el solvent i les molècules de gas es formen un plasma reactiu a la zona de la corona de descàrrega (Poole, 2003), que conté partícules carregades al voltant de l'agulla, la qual injecta electrons a l'aerosol, on una seqüència de reaccions pot crear tant ions positius com negatius, com per exemple l'analit protonat MH^+ , o bé un ió negatiu M^- , però mitjançant una captura electrònica. La ionització química a pressió atmosfèrica es pot utilitzar per a diferents analits i accepta cabals cromatogràfics de fins a $2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.3.3.3 Espectròmetre de masses

L'espectròmetre de masses produeix un espectre de masses mostrant l'abundància relativa dels ions generats per ionització de la mostra, separant-los a continuació en funció de la seva massa entre la proporció de càrrega (m/z).

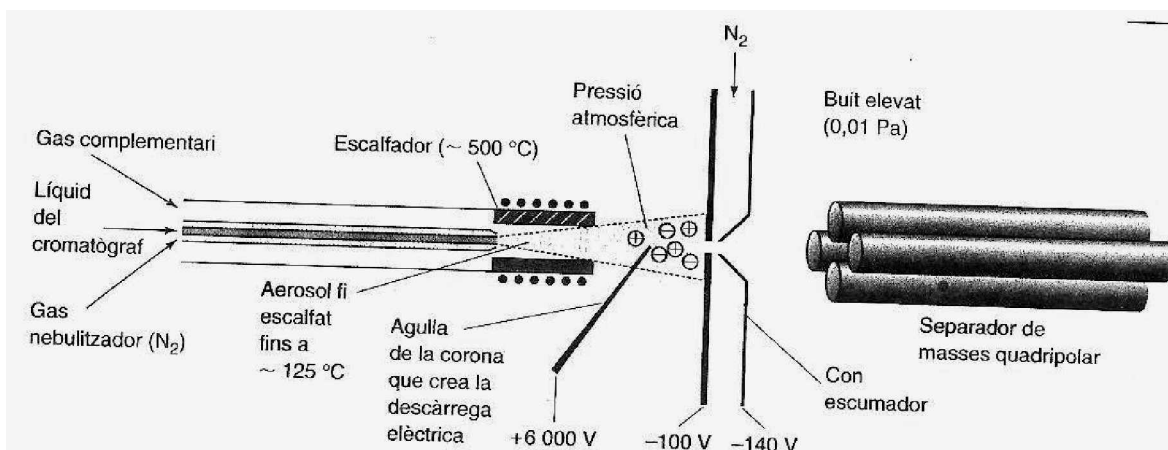


Figura 15:

Representació gràfica de l'espectròmetre de masses. (Font: *Skoog et al., 1997*)

Per a obtenir un espectre de masses cal prèviament que les molècules o espècies gasoses de fases condensades siguin ionitzades, a continuació de la qual és necessari que aquests ions siguin accelerats en un camp elèctric i després separats d'acord amb la proporció massa/càrrega (m/z) corresponent. Dels diferents tipus de ionització que es poden donar, la química proporciona menys fragmentació que la ionització electrònica, ja que la font d'ionització s'omple amb un gas reactiu a una pressió d'aproximadament 1mbar (Skoog, A. D. *et al.*, 1997), provocant que els electrons energètics converteixin aquest gas en diversos productes reactius. L'espectròmetre utilitzat per l'anàlisi de les mostres correspon a un de masses quadrupolars de ions, essent aquest un instrument compacte que funciona especialment bé com a detector cromatogràfic (Harris, C. *et al.*, 2003). En el quadripol de captura de ions de ionització

interna, les substàncies que emergeixen de la columna cromatogràfica entren a la cavitat de l'analitzador de masses a través d'una línia de transferència escalfada. Periòdicament, l'elèctrode "porta" admet electrons del filament de la part superior de la cavitat, a través dels forats del casquet superior, i les diferents molècules experimenten la ionització química per addició d' un gas reactiu.

Al seu temps, un voltatge de radiofreqüència a freqüència constant aplicat a l'elèctrode central d'anella aconseguix que els ions circulin amb trajectòries estables dins de la cavitat. I augmentant l'amplitud del voltatge de radiofreqüència, s'expel·leixen els ions d'un valor particular m/z , que són enviats cap a trajectòries inestables que passen a través dels forats de sortida del casquet. Finalment, els ions expulsats cap al casquet inferior són capturats pel multiplicador d'electrons i detectat a una sensibilitat elevada

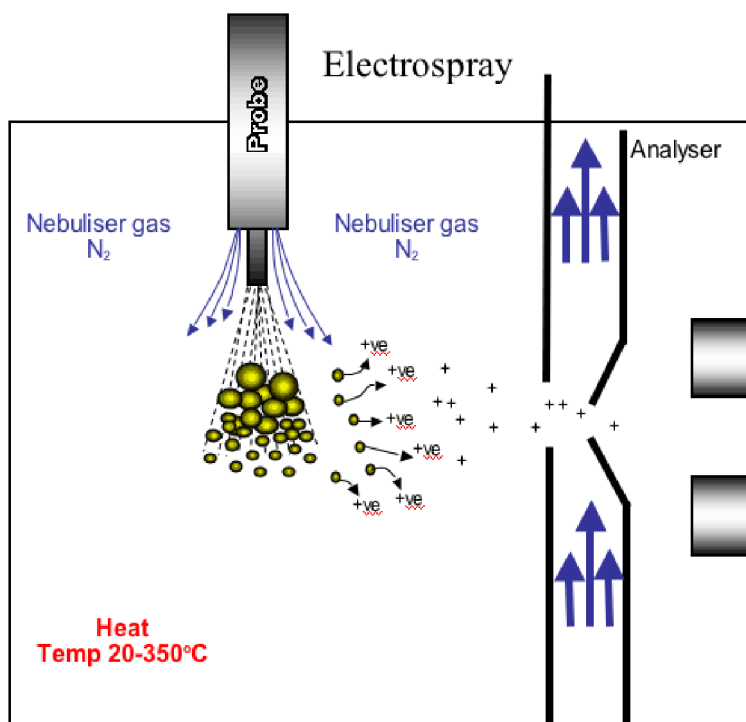


Figura 16:
Representació gràfica de la nebulitzadora de gas.
Font: University of Bristol (<http://www.bris.ac.uk/>)

pel detector, el qual enviarà un senyal elèctric a l'ordinador. Aquest sistema permet la detecció de tots els ions presents quan s'utilitza en mode complet (*full scan*) i també detecta una selecció d'ions quan només es desestabilitza una trajectòria (*single ion monitoring*), com és el cas de l'espectròmetre del SAQ (Servei d'Anàlisi Química) de la UAB.

2.3.4 Característiques tècniques dels instruments

L'anàlisi s'ha realitzat mitjançant un cromatògraf de líquids d'alta resolució *Agilent 1100 HPLC* acoblat a un espectròmetre de masses *Esquire 3000 MS (Bruker ion trap)*. La interfície necessària pel correcte funcionament del sistema corresponia al tipus de ionització química a pressió atmosfèrica (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI*).

2.3.4.1 Descripció tècnica HPLC

La columna utilitzada per l'anàlisi de les mostres d'estudi correspon al model *Prevail Cyano (Alltech)*. Aquesta està reblerta de sílica modificada amb cianopropilsilà, amb un diàmetre mitjà de partícula de $3\mu\text{m}$, i una llargada de 150 mm per 2,1 mm de diàmetre intern de la columna, essent el la velocitat del flux 0,3mL/min. El mecanisme de separació es fonamenta en la seva relativa interacció amb la capa química d'aquestes partícules, formant la fase estacionària, i el solvent eluint a través de la columna (fase mòbil). Per optimitzar aquesta el·lució s'estabilitza la columna a una temperatura de 30°C.



Figura 17:

Sistema HPLC/MS-APCI.

(Font: elaboració pròpia)

La columna utilitzada per Escala *et al.*, (r.n.p [resultats no publicats]) es correspon a un model *Tracer Cyano* i difereix en la columna utilitzada en els anàlisis d'aquesta investigació en que té 4 mm de diàmetre intern, 150 mm de llargada i un diàmetre mitjà de partícula de $5\mu\text{m}$, essent la velocitat del flux d'1ml/min.

2.3.4.2 Descripció tècnica de l'interfície (APCI)

A continuació es mostra un taula resum de les característiques tècniques de la interfície de ionització química a pressió atmosfèrica utilitzada al Servei d'Anàlisi Química (SAQ).

Concepte	Condicció
Tipus d'ionització	APCI+
Pressió del gas nebulitzador (psi)	60
Temperatura de vaporització (°C)	300
Potencial de la corona (V)	5000
Potencial del capil·lar (V)	4200
Flux del N ₂ sec (L·min ⁻¹)	6
Temperatura del N ₂ sec (°C)	250

Taula 2: Condicions de la interfície APCI utilitzades a l'anàlisi. Font: elaboració pròpia

2.3.4.3 Descripció tècnica de l'espectròmetre de masses

Temps (m)	Rang m/z	ICC	Average	Max.Acc. Time (s)
0-8.2	1285-1310	13000	26	200
8.2-13.5	1010-1130	25000	36	200
13.5-21	1010-1310	25000	30	200
21-22	1285-1310	13000	26	200

Taula 3: Temps de detecció de les relacions m/z d'interès (Font:elaboració pròpia)

Per la detecció dels GDGT's, s'han de generar ions positius $[M+H]^+$ per la qual cosa la sensibilitat de l'espectròmetre va ser optimitzat monitoritzant les àrees del cromatograma de la molècula de GDGT-0 (m/z 1302). Els GDGT's de consideració en el càlcul dels índex TEX_{86} , CBT, MBT i BIT van ser monitoritzats a m/z 1302 (I), 1300 (II), 1298 (III), 1292 (V i VI (regioisòmer de V), 1022 (VII), 1306 (VIII) i 1050 (IX).

2.4 METODOLOGIA TEX₈₆

2.4.1 Recol·lecció de les mostres

Els mesuraments de la reconstrucció de la temperatura i aportació de matèria orgànica terrestre obtinguts mitjançant l'anàlisi del TEX₈₆ i del BIT s'han realitzat per mitjà de l'anàlisi d'un testimoni sedimentari (*core*), paraula anglesa sense traducció que té el seu significat més proper com a "nucli", i que consisteix en un testimoni, en el cas d'aquest estudi, del sediment d'un llac, que s'ha obtingut per perforació (*drilling*). L'extracció d'aquest *core* va ser duta a terme per personal de l'equip del que s'anomena el *CONTINENT project* (2001-2004), essent aquesta la tercera iniciativa de projecte de recerca paleoclimàtica en el llac Baikal, després del *Baikal International Centre for Ecological Research* creat al 1991 i el *Baikal Drilling Project*, de durada del 1989-1999.

Per a realitzar aquesta investigació s'han emprat un *core* compost (*composite core*) per dues parts, anomenades *pilot* i *piston*. El motiu obeeix a que en la primera introducció del *core* sobre el sediment del llac Baikal, la part més superficial de contacte entre el *core* i la superfície del fons del llac queda danyada per l'impacte de l'inici de la perforació amb el *core-piston*, que al estar fabricat per arribar a gran profunditat, impossibilita una obtenció de qualitat raonable de la mostra de la capa més superficial. És per això que es procedeix a realitzar una segona perforació, amb un altre tipus de *core*, el *pilot*, de longitud més petita que s'introdueix d'una manera més suau facilitant així la recol·lecció de la mostra més superficial. La localització d'ambdues perforacions es fa de manera que estiguin el més a prop possible i es negligeix que puguin haver-hi diferències significatives entre les mostres obtingudes per ambdós cores. El procediment utilitzar per unir els cores *pilot* i *piston* consisteix en una superposició de les longituds, tallant el *core piston* fins a la llargada que permeti l'obtenció de mostres i superposant a l'espai que falta la longitud equivalent del *core pilot*.

Com ja s'ha esmentat, aquest *composite core* prové de l'expedició al llac Baikal del *CONTINENT project*, realitzada al 2001. Aquest testimoni, classificat com el *core* CON-01-603-02, pertany a la conca Nord del llac Baikal, a una zona anomenada *Continent Ridge*, amb la traducció més propera al català com "Cresta Continental", i amb les coordenades (53° 57' N, 108° 54' E), una zona aïllada amb una acumulació constant de sediments de procedència hemipelàgica i composició d'origen terrestre de

caràcter variable, probablement deguda al riu *Barguzin* situat a 100 Km i/o a rius de caire més local que existeixen al sud-est de la costa Nord del llac Baikal.

2.4.2 Preparació del material

2.4.2.1 Neteja de material

La neteja de material consta de dues parts bàsiques diferenciades. La primera té com a funció fonamental la neteja del material per evitar contaminació de matèria orgànica. EL procés de neteja consisteix en submergir primerament tot el material en una dissolució d'àcid nítric a l'1 % de concentració un total de 24 hores. A continuació, el material s'esbandirà amb aigua destil·lada i es submergirà en una altra dissolució, però ara que contingui aigua i un sabó sense fosfats, anomenat biosel, durant un total de 24 hores més. Un cop realitzat aquests dos passos, es procedirà a ficar a l'estufa assecadora a un rang de temperatures d'entre 50 i 150 °C tot el material que no estigui graduat, és a dir, provetes, vasos de precipitats, etc. Aquest material estarà a l'estufa assecadora fins que estigui sec, aproximadament unes 12 hores, i es tornarà a introduir als armaris a l'espera de la seva reutilització. Pel que fa al material graduat, un cop completat el pas del *biosel*, es procedirà, un cop esbandit amb aigua normal i aigua destil·lada tres cops respectivament, a netejar-lo amb acetona dos cops, per tal d'eliminar la matèria orgànica que pugui quedar. Un cop completat aquest pas, es tancarà amb paper de plata i es ficarà a la campana de gasos, per tal que s'evapori tota l'acetona. Un cop sec s'introduirà a l'armari a l'espera de la seva reutilització.

La segona part consta en la introducció de tot el material que no estigui graduat, abans de la seva utilització immediata, com a mínim de 6 hores al forn mufla, a una temperatura de 450 °C, per tal de l'eliminació total de la matèria orgànica que no s'hagi pogut eliminar amb la neteja prèvia o bé que s'hagi pogut depositar durant el seu emmagatzematge a l'espera d'utilització. El material que hagi d'introduir-se a la mufla, que en el cas del present estudi d'anàlisi del TEX₈₆ seran bàsicament pipetes *pasteur* de diferents mides, els tubs d'assaig de diferents mides, el diòxid d'alúmina (III), recipients de vidre, vials, els *inserts* (utilitzats en el pas de la filtració) i llana de vidre, s'haurà d'embolicar dos cops amb paper de plata abans de la seva introducció al forn mufla.

El material graduat, principalment provetes de diferents capacitats, així com el morter de ceràmica, un cop que es treuen de l'armari per a la seva utilització, s'hauran de

netejar dos cops amb una dissolució de DCM:MeOH 2:1 (diclormetà:metanol), per tal d'eliminar la matèria orgànica. Posteriorment es procedirà a tapar amb paper de plata i deixar pas a la completa evaporació del dissolvent a la campana d'extracció gasos.

2.4.3 Preparació de les mostres

2.4.3.1 Biofilització

Introduir les mostres en bosses de plàstics obertes i ficar-les a la biofilitzadora aproximadament de 12 a 24 hores per aconseguir l'eliminació de tota l'aigua retinguda en la matèria orgànica de la mostra del sediment i aconseguir-ne la dessecació total

2.4.3.2 Trituració

Un cop biofilitzada s'ha de procedir a triturar les mostres de sediment. Per fer-ho s'utilitzarà un morter, la mà de morter, i un embut. Primerament s'abocarà el contingut de la bossa de plàstic amb la mostra de sediment biofilitzada al morter, es triturarà, i s'abocarà amb l'embut lliure de matèria orgànica a un recipient de vidre prèviament muflat. Posteriorment s'etiquetarà posant el nom del *core*, la profunditat, la data de preparació de la mostra i el nom de l'analista.

2.4.4 Emmagatzematge de les mostres

2.4.4.1 Abans de començar el procés

Les mostres que encara no han estat biofilitzades es guarden al frigorífic mitjançant bosses de plàstic etiquetades convenientment d'igual manera que s'indica en el punt anterior.

Les mostres que ja han estat biofilitzades, o bé biofilitzades i triturades, es guarden respectivament en bosses de plàstics o en recipients de vidre tapats amb taps de plàstic prèviament muflats i etiquetats convenientment.

2.4.4.2 Durant el procés

Un cop començat el procés les mostres es guarden al frigorífic per tal de conservar al màxim les propietats de les molècules que s'estan extraient i es tapen amb paper d'alumini per tal d'evitar contaminació. Sempre que es pugui, i sobretot en mostres que hagin estat tractades o que continguin solvent, i de cara a evitar l'evaporació d'aquest dins de la nevera, es procedirà a tapar també amb els taps dels recipients respectius, amb una capa de paper d'alumini entre el recipient i el tap.

2.4.5 TEX₈₆

2.4.5.1 Neteja dels vials teflonats de l'extracció

Els vials d'extracció teflonats (*vessels*), s'han de sotmetre a una neteja prèvia abans de passar a l'extracció de la mostra dels sediments. Aquesta neteja consisteix en el mateix procés exacte que el que es farà per l'extracció però sense mostra a analitzar. Per a la seva realització realitzar es tindrà que introduir en cada vial de tefló 10 mL de la barreja, utilitzada exclusivament per la neteja, de DCM:MeOH (3:1), junt amb una agulla magnètica. Un cop fet això, s'han de tancar i col·locar a la safata del microones i engegar un programa concret, el *Biomarker*. Aquest estarà funcionant durant aproximadament uns 45 minuts, o en el seu defecte, el temps necessari per arribar a 30°C. Un cop arribat a aquesta temperatura, es pot apagar el programa i treure els vials teflonats. El contingut d'aquests serà abocat a un recipient de rebuig, sense treure l'agulla magnètica, i es deixaran destapats a la campana de gasos fins que s'evapori les restes de dissolvent que quedi. Un cop sec, es procedirà a tancar-los novament.

2.4.5.2 Extracció

L'extracció té com a funció la separació dels compostos orgànics d'una matriu, en aquest cas una mostra dels sediments del llac Baikal. En el cas del TEX-86, el mètode utilitzat d'extracció és el mètode del programa *Biomarker*, utilitzant un microones model MARS 5. Aquest mètode consisteix en la consecució d'uns paràmetres de temperatura en un temps concret i són els següents:

Temps (m)	Temperatura
0	Temperatura ambient
0 - 2,5	Escalfament gradual fins 70°C
2,5 - 7,5	Manteniment 70°C
7,5 - 45	Refredament fins 30°C

Taula 4: Resum explicatiu mètode Biomarker. *Font: elaboració pròpia*

Un cop estan els vials teflonats estan lliures de matèria orgànica nets, es procedirà a pesar 1 gram de la mostra del sediment directament al vial d'extracció juntament amb l'agulla magnètica. Un cop fet això, s'introduiran 10 mL de la barreja DCM:MeOH (3:1) a cada vial i es ficarà al microones amb el mètode *Biomarker* per completar l'extracció.

Un cop enllestit el programa del microones, es procedirà a decantar el contingut de cada vial teflonat a un tub de centrifugadora, agitant prèviament amb un vòrtex a 1400 rpm. Posteriorment, s'afegirà 1 mL més de la barreja, es passarà pel vòrtex altre cop, i es tornarà a decantar al tub de la centrifugadora.

Llavors es procedirà a centrifugar a 2200 rpm durant 5 minuts els tubs de centrifugadora amb el contingut que s'acaba de decantar, per tal de sedimentar les partícules sòlides inorgàniques, i així quedi un sobrenedant format pel dissolvent i la matèria orgànica unida al dissolvent.

D'aquests tubs es procedirà a decantar-los als tubs d'assaig de vidre per l'evaporadora. Un cop enllestit aquest procés es procedirà a evaporar el dissolvent mitjançant una evaporació rotatòria al buit, model *SpeedVac concentrator* SPD 111V (*ThermoSavant*). Aquest sistema permet l'evaporació del solvent, que queda atrapat a una trampa de fred, veient-se facilitat el procés per una diferència de potencial, i deixant els GDGT's a l'evaporador.

2.4.5.3 Separació de la fracció polar

És un pas fonamental en el procés analític d'aquest estudi, ja que es tracta d'aïllar la part polar de la fracció orgànica del sediment, que és on estan retinguts els GDGT's. Per a aconseguir-ho s'utilitzaran unes columnes d'òxid d'alumini (III), també anomenada alúmina, amb una base de llana de vidre que fa de sosteniment de l'alúmina. La columna no serà més que una pipeta *pasteur* de dimensió llarga, a la qual se li addicionarà l'òxid d'alumini (III) fins a les 2/3 parts. L'alúmina ha d'haver estat prèviament muflada per tal que no contingui cap partícula de matèria orgànica forana i totalment deshidratada, per això és important el seu emmagatzematge i preparació anterior a la seva utilització. L'objectiu és aconseguir separar en dos tubs d'assaig de vidre la fracció polar i apolar corresponent a la mostra analitzada, redissolent el seu contingut amb una barreja d'Hexà:DCM (9:1) (fracció apolar) i un altre DCM:MeOH (1:1) (fracció polar, presència de GDGT's). Primerament es procedirà a realitzar la dissolució de la mostra evaporada amb la mostra d'Hexà : DCM (9:1) que s'emportarà la fracció apolar de la mostra ja que l'hexà és apolar, fracció la qual quedarà retinguda primerament a la columna d'òxid d'alúmina i que s'acabarà dipositant al primer dels tubs d'assaig de l'evaporador. Posteriorment es farà el mateix amb la barreja DCM: MeOH (1:1) que al ser polar el MeOH s'emportarà la fracció polar de la mostra, que és la que conté els GDGT's.

Un cop enllestit aquest pas es procedirà a l'evaporació rotatòria al buit de la fracció apolar i polar, de la mateixa manera que en el pas anterior.

Una variant a l'hora de realitzar la separació de les fraccions polars i apolars, i per tant d'aïllar els GDGT's és la saponificació. Aquest mètode s'explica perquè és el que Escala *et al.*, (r.n.p.[resultats no publicats]) utilitza en l'anàlisi de les mostres del seu estudi. Així doncs, la saponificació consisteix en l'addició d'hidròxid de potassi (KOH) per tal d'eliminar compostos que puguin interferir en l'anàlisi instrumental dels GDGTs. La saponificació és la hidròlisis d'un èster en condicions bàsiques per a formar un grup alcohol i la sal de l'àcid. Mitjançant la saponificació la majoria de compostos amb enllaços èster s'hidrolitzen i les sals resultants queden separades dels compostos no saponificables.

Per a realitzar la saponificació es concentren els extractes orgànics de les mostres extretes fins a 1.5 mL. S'afegeixen 3 mL de KOH al 8% en metanol, s'homogeneïtza i es deixa 24 h a la foscor per a que tingui lloc la reacció. Per a preparar la solució de KOH es pesa la quantitat adequada de pastilles de KOH i es netegen amb hexà a l'ultrasons durant 15 minuts. Aquest procés es repeteix 3 vegades. Finalment les pastilles de KOH es dissolen amb la quantitat adequada de metanol durant 15 minuts mitjançant ultrasons.

Passades les 24 hores, es concentra la barreja fins a 1mL per evaporació rotatòria al buit mitjançant el model Speedvac® concentrator SPD 111V (*ThermoSavant*) que permet l'evaporació del solvent, el qual queda retingut en una trampa de fred. Per a recuperar la part no saponificable, on hi ha els GDGTs, es realitzen 3 extraccions líquid-líquid amb 3mL d'hexà, amb evaporacions intermitjes.

2.4.5.4 Traspàs a vials i assecament a l'assecador de N₂

Després de l'evaporació, es redissol el contingut dels tubs d'assaig amb 1,5 mL d'una barreja de DCM:MeOH (1:1) i posteriorment es transfereix a vials de vidre, els quals se'ls sotmetrà a un flux de N₂ per tal d'assecar les mostres novament.

2.4.5.5 Filtració

El pas previ a l'anàlisi consisteix en redissoldre les mostres amb 200 µL d'una barreja Hexà:n- propanol (99:1) i en filtrar-les mitjançant un filtre de polifluorur de vivildè (PVDF) de 0,45 µL de la marca comercial *Millipore*.

2.5 Anàlisi instrumental de les mostres

L'anàlisi de les mostres obtingudes amb el sistema HPLC/APCI-MS s'ha dut a terme en data del 27 i 28 de Maig de 2008, al Servei d'Anàlisi Química (SAQ) de la Facultat de Ciències de la Universitat Autònoma de Bellaterra. Per una part s'ha procedit a analitzar 60 mostres preparades en 5 tandes de 14 mostres de sediments des del 15 d'Abril al 23 de Maig. El diferencial de mostres correspon als blancs, a la mostra estàndard, que correspon al llac de Banyoles, i a la repetició de mostres concretes. Per tant, el còmput final de mostres analitzades és 70 mostres.

2.5.1 Integració

Un cromatograma és una representació de la concentració del solut en funció del temps d'el·lució o bé el volum d'el·lució. Quan a l'extrem de la sortida de la columna es col·loca un detector que respon a la concentració del solut i registra la seva resposta en funció del temps o bé del volum de la fase mòbil que ha passat, s'obtenen una sèrie de pics simètrics. En aquest gràfic, el cromatograma, les posicions dels pics en l'eix del temps es poden utilitzar per identificar els components de la mostra, mentre que les àrees sota dels pics aporten una mesura quantitativa de la quantitat de cada espècie.

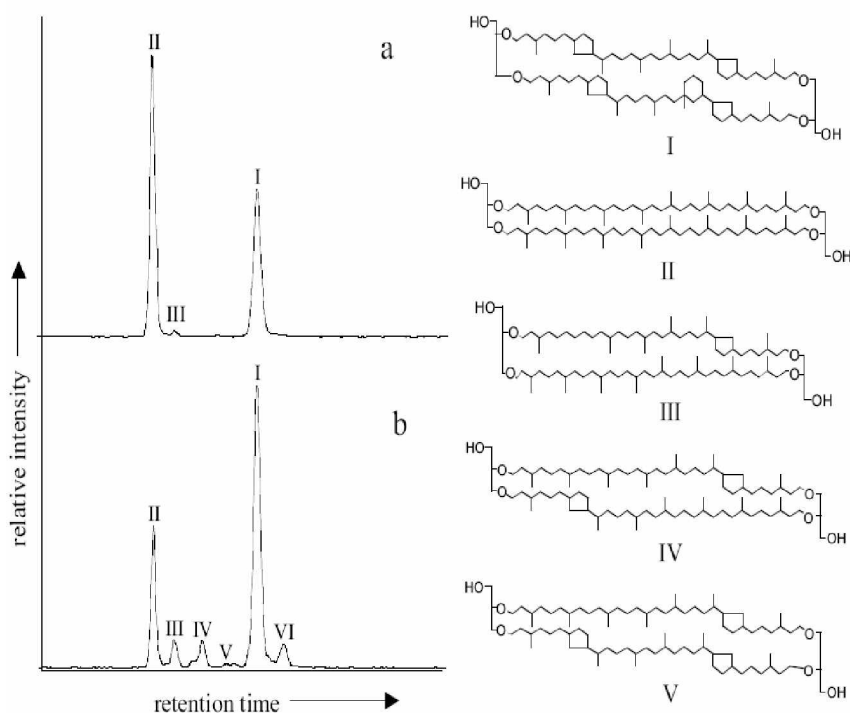


Figura 18: Pics del cromatograma base obtingut per HPLC/MS dels sediments superficials de (a) l'estació Halley Bay de l'Antàrtida i (b) el mar Àràbic. Els nombres romans corresponen a les diferents estructures de GDGT's. Font: Schouten *et al.*, 2002

El temps de retenció és el temps transcorregut entre la injecció de la mostra i l'aparició del pic del solut en el detector a la sortida de la columna cromatogràfica. El temps mort és el temps que triga a sortir de la columna una substància no retinguda

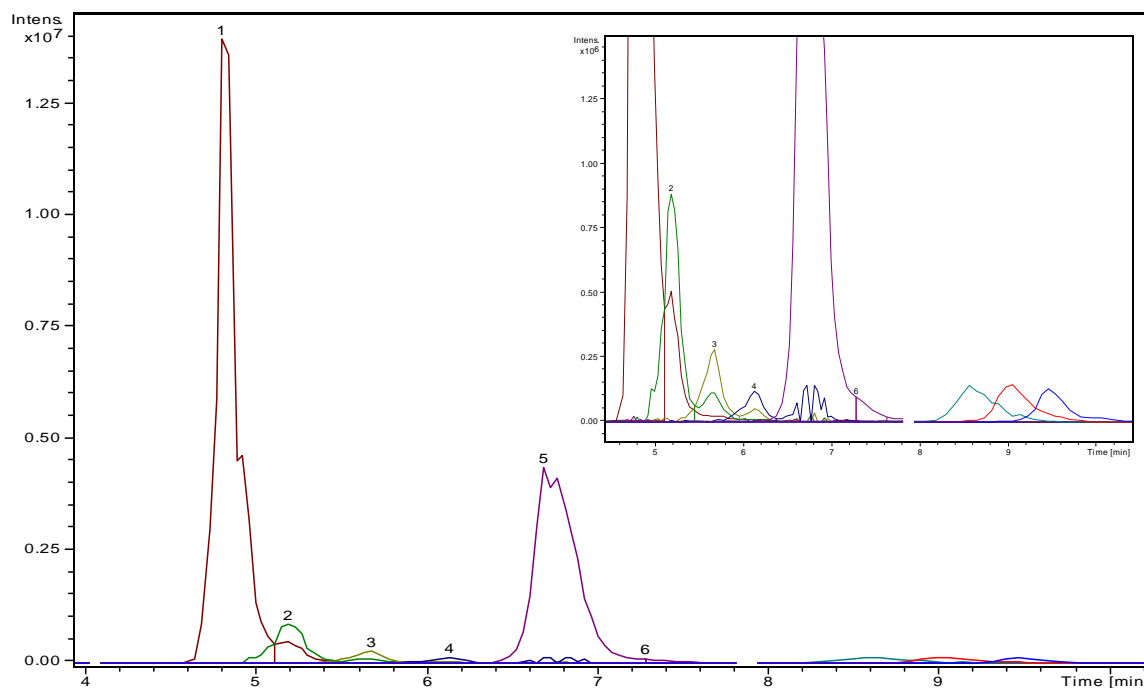


Figura 19: Representació d'un Cromatograma d'una analítica TEX₈₆ Font: elaboració pròpia

2.5.2 Rang Líneal

La quantificació de l'abundància dels GDGT's mitjançant el sistema HPLC/APCI-MS requereix la determinació del rang a partir del qual la concentració de l'analit és líneal i la resposta del detector és líneal.

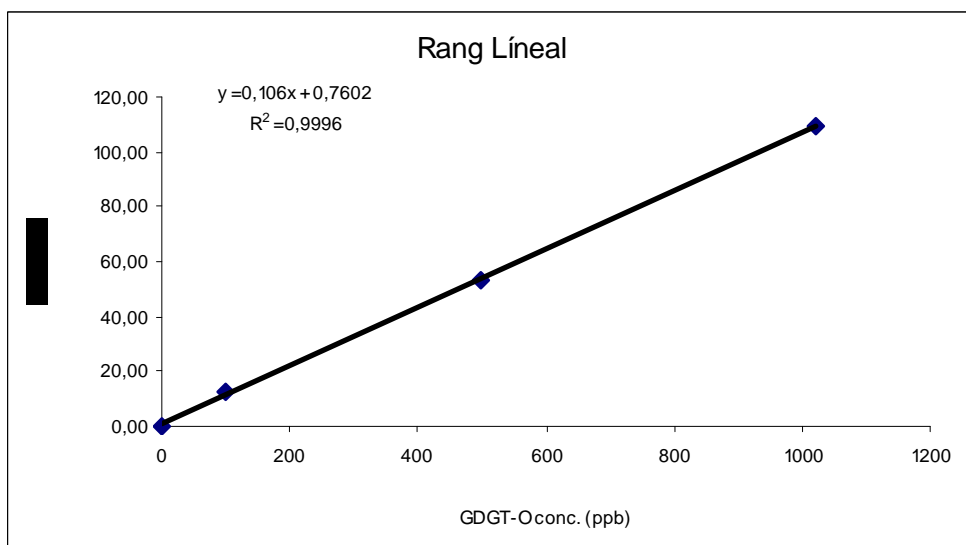


Figura 20:

Rang lineal aconseguit amb el sistema d'anàlisi
Font: elaboració pròpia

Aquest rang líneal s'ha calculat via l'injecció de successives dilucions del GDGT-0, de massa $z = 1302$, que fa la funció d'una dissiloció estàndard, per tal de monitoritzar l'àrea del pic GDGT-0 en el cromatograma. Els resultats mostren que la sensibilitat de l'espectròmetre de masses pel GDGT-0 és líneal en el rang que es mostra a la figura, i que esà comprés entre 1,3 i 1020 ppb.

3. RESULTATS

3.1 Consideracions generals

Com ja s'ha indicat en el punt 1.5, l'objectiu general d'aquest estudi és augmentar la resolució en la reconstrucció de la temperatura de la conca nord del llac Baikal mitjançant l'anàlisi de les mostres dels sediments provinents del testimoni sedimentari, CON-01-603-02, recopilat en *CONTINENT project*. La intenció final ha estat augmentar el nombre de mostres de sediments analitzades de la conca nord del Baikal per després d'integrar-los als que prèviament ja havien estat realitzats per Escala *et al.*, r.n.p.[resultats no publicats], per obtenir un registre de la temperatura de més qualitat, acurat i d'una resolució temporal alta, possibilitant així la posterior utilització en la identificació i discussió dels canvis climàtics esdevinguts en aquell període, que compren des del Plistocè més recent al moment actual, d'una manera més fiable, exacte i precisa.

És per aquest motiu que en primer lloc s'ha optat per descriure els resultats obtinguts en l'augment de la resolució primerament per separat, i després ja integrats en els resultats que prèviament ja havien estat realitzats Escala *et al.*, (r.n.p). Les dues tandes de mostres de sediments utilitzades en les dues investigacions pertanyen al mateix *core* exacte, i per tant la localització i les característiques de les mostres són exactament les mateixes. Les úniques diferències entre les dues investigacions són que, per una banda, que s'han utilitzat mètodes d'anàlisi diferent, columnació en el cas del present estudi i saponificació (Escala *et al.*, [r.p.n]), i per l'altra banda que, com és lògic, la profunditat de les mostres no és la mateixa, encara que sí la de l'interval global que s'ha decidit augmentar la resolució, que compren dels 7 als 37 Kanys A.P. aproximadament, essent el numero de mostres del present estudi pel que fa a aquest interval superior al de Escala *et al.*, (r.p.n.) però no en el numero de mostres global, essent el nombre molt més inferior que el de la investigació la resolució de la qual es vol augmentar. És important destacar que tots aquells aspectes que fan referència a la discussió de resultats des d'un punt de vista estadístic, és a dir, de l'anàlisi de la qualitat i fiabilitat de les dades, es discuteix àmpliament en l'apartat de la discussió de resultats.

Pel que fa al model d'edat que correspon al testimoni CON-01-603-02 i que s'ha dut a terme mitjançant un estudi paleomagnètic (Demory *et al.*, 2005), les variacions de lla paleointensitat relativa normalitzada van ser correlacionades amb el testimoni equivalent ODP 984 després, però, de treure els intervals afectats per processos diagenètics. La mitjana de la resolució temporal d'aquesta correlació és 3,5 Kanys.

3.2 Resultats de l'augment de la resolució

3.2.1 temperatura superficial de l'aigua lacustre (LST)

La figura 21 mostra la reconstrucció de la temperatura superficial de l'aigua de la conca Nord del llac Baikal durant el període de temps comprés entre els 7.9 i els 36.3 Kanys A.P., obtinguda mitjançant l'anàlisi de 54 mostres de sediments amb la *proxy* TEX86. En aquesta gràfica es pot veure, a banda de l'estimació de les temperatures, una línia de tendència com a resultat de fer una mitjana mòbil cada tres punts, notada a la gràfica de color vermell, i la mitjana de la temperatura durant el període estimat, notada a la gràfica com una línia horitzontal de color negre, que pel que fa a les dades obtingudes amb la *proxy* TEX86 a la conca nord del Baikal és de 4.6°C, essent la precisió del mètode 0.16°C. A més, s'han remarcat les tendències locals generals de la temperatura i els intervals de temps que les comprenen, representades per les fletxes de color negre situades a la part superior del gràfic i per les línies verticals discontinües respectivament.

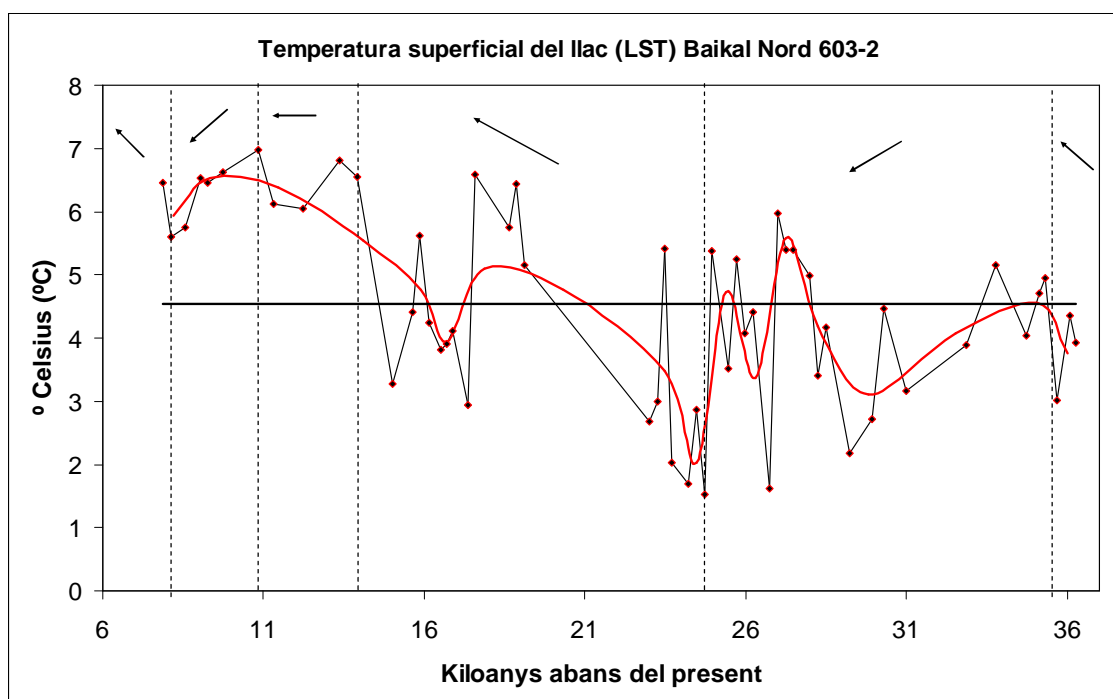


Figura 21: Temperatura superficial de l'aigua del llac Baikal (LST). La línia de punts negres correspon a la reconstrucció de la temperatura. En vermell es representa la tendència de la LST. La línia horitzontal negra, en canvi, representa la mitjana global de la temperatura observada, i les línies discontinües verticals divideixen la reconstrucció de la LST segons les tendències locals generals i els intervals de temps que les comprenen. Font: elaboració pròpia

A la figura 21 es pot observar que durant el transcurs del període global 36.3 i 7.9 Kanys A.P., hi ha una tendència a l'augment de la temperatura superficial de l'aigua lacustre (LST), passant del valor inicial 3.9°C als 36.3 Kanys A.P., al valor que marca la fi del període estudiat als 7.1 Kanys A.P., i a 6.5°C, produint-se un augment de rang

2.6°C en 28.400 anys. El màxim valor de temperatura superficial global es dona als 10.8 Kanys A.P., i té un valor de 7.0°C. El mínim valor d'aquesta temperatura pren un valor d'1.5°C, i correspon a l'edat de 24.7 Kanys A.P. En aquest sentit, l'oscil·lació positiva màxima de temperatura global observada es produeix entre els 24.7 i els 10.8 Kanys A.P, tenint un rang de 5.5°C de rang. L'oscil·lació negativa màxima, en canvi, és de 3.4°C de rang i es dona entre els 35.3 i els 24.7 Kanys A.P. Pel que fa a la distància en Kanys A.P. observada entre punts adjacents, val a dir que s'ha trobat 348 anys com a valor mitjà de resolució global, essent la màxima i la mínima distància observada 957 i 21 anys respectivament. Pel que fa a les oscil·lacions de la LST entre punts adjacents, la mitjana de les quals és 1.35 °C, s'han trobat el valors màxim de 4.3°C entre els 27.2 i els 27.0 Kanys A.P.

Aquest període global es pot dividir en 6 subperíodes diferents prenent com a referència la tendència local de l'estimació de la temperatura. En aquest sentit, les diferents etapes que es volen diferenciar són les següents:

- Entre els 36.3 i els 35.3 Kanys A.P., s'observa una tendència a un augment de la temperatura, passant dels 3.9°C que marquen el començament del subperíode, als 5°C del final, valor lleugerament per sobre de la mitjana global de temperatura, 4.6°C. L'augment de temperatura correspon a 1.1°C durant els aproximadament 1000 anys que dura aquesta etapa. S'observa una oscil·lació negativa de la temperatura entre els 36.0 i els 35.7 Kanys A.P., d'1.1°C de rang en 300 anys. A continuació es produeix una oscil·lació positiva entre els 35.7 i els 35.3 Kanys A.P., de 2°C de rang en 400 anys aproximadament. El valor mig de la temperatura local del subperíode, 4.0°C, es troba lleugerament per sota de la mitjana global.

Respecte a la distància en Kanys entre punts adjacents, aquest subperíode es caracteritza per una resolució temporal elevada, de mitjana 170 anys, amb els valors màxims i mínims de 235 i 21 anys respectivament. Per una altra banda, la mitjana de les oscil·lacions entre punts adjacents té un valor de 0.9°C.

- Dels 35.3 als 24.7 Kanys A.P., la mitjana local de la temperatura és 4.1°C. Es distingeix una tendència a la disminució de la temperatura, de 4.5°C de rang en 10.600 anys, passant-se del valor 5.0°C a l'inici del subperíode fins els 1.5°C al final. En aquesta etapa es troben dos mínims de temperatura importants. El primer a escala local, de valor 2.2°C als 29.2 Kanys A.P., prové d'una

disminució continuada de la temperatura des del punt inicial, 35.3 Kanys A.P. a 2.7°C, provocada per dues oscil·lacions positives d'1.3 i 2.7°C de rang entre els 34.7 i els 33.7 Kanys A.P., i els 30.9 i els 30.3 Kanys A.P., respectivament. El segon correspon al mínim global de temperatura més important, situat al final del subperíode, i que a diferència de l'anterior, prové d'una disminució abrupte de la temperatura entre els 24.9 i els 24.7 Kanys A.P. de 3.9°C de rang en 200 anys. És precisament l'interval que compren els 29.2 i els 24.7 Kanys A.P., característic de fortes oscil·lacions de la temperatura, que a banda de la mencionada anteriorment, també es produeix entre els 27.0 i els 26.3 Kanys A.P., l'oscil·lació negativa més important globalment, de 4.4°C rang en aproximadament 300 anys. Pel que fa a les oscil·lacions positives, importants però de caràcter continuat, s'ha de destacar la que es produeix entre els 29.2 i els 27.0 Kanys A.P., amb un augment de 3.8°C en 2.200 anys.

La distància observada entre punts adjacents té el valor mig de 300 anys, essent els valors màxims i mínims de 572 i 54 anys respectivament. El valor mig de les oscil·lacions entre punts adjacents és 135°C .

- El període comprés entre els 24.7 i els 13.3 Kanys A.P., és un caracteritzat per una tendència a l'augment de la temperatura, donant-se un augment global de 5.3°C de rang, passant-se del valor inicial 1.5°C al final 6.8°C. La mitjana local de la temperatura és 4.2, valor lleugerament per sota de la mitjana global. Aquesta etapa es pot dividir, al seu temps, en dues subetapes diferents. La primera, entre els 24.7 i els 17.6 Kanys A.P., es caracteritza per una tendència a l'augment continuat de la temperatura amb dues oscil·lacions remarcables, la primera de les quals correspon a una oscil·lació positiva abrupte, de 3.9°C de rang en 1300 anys i l'altre a un augment continuat i progressiu de la temperatura tot just després d'una oscil·lació negativa de 2.7°C de rang entre els 23.5 i els 23.0 Kanys A.P., la qual compren l'interval els 23.0 i els 17.6 Kanys A.P., i en la que es dona un augment d'aproximadament 3.9°C. La segona subetapa que es vol diferenciar, es situa entre els 17.3 i els 13.3 Kanys A.P., i destaca per un tendència a l'augment de la temperatura caracteritzat per oscil·lacions de la temperatura importants, les de caire negatiu, entre els 17.6 i 17.3 Kanys A.P., i entre els 15.8 i els 15.0 Kanys A.P., de 3.7 i 2.4°C de rang respectivament. Les oscil·lacions positives son també dues, entre els 17.3 i els 15.8 i els 15.0 i els 14.0 Kanys A.P., de 2.5 i 2.2°C de rang respectivament. Val

a dir també que el punt que marca la fi del subperíode és el segon màxim global de temperatura més important.

La mitjana de distància de Kanys entre punts adjacents té un valor de 387 anys, i el màxim i el mínim són 724 i 230 anys respectivament, essent el valor mig de les oscil·lacions entre punts adjacents 1.3°C .

- El subperíode següent, dels 13.3 als 10.8 Kanys A.P., es caracteritza per una estabilització de l'augment de la temperatura, donant-se un augment de 0.2°C . Es donen dos oscil·lacions de la temperatura en aquesta període, ambdues de rang 0.8°C . La mitjana d'aquesta etapa és 6.5°C , valor 1.9°C per sobre de la mitjana global, essent aquesta la primera etapa en que la mitjana local supera la mitjana global.

La distància de Kanys entre punts adjacents té el valor mig de 500 anys i el màxim i el mínim són aproximadament 200 i 300 anys respectivament. La mitjana de les oscil·lacions internes té el valor de 0.8°C .

- Entre els 10.8 i els 8.1 Kanys A.P., es dona una tendència a la disminució de la temperatura, passant del valor inicial i màxim global de temperatura, 7.0°C als 5.6°C finals, amb una tendència a la disminució d' 1.4°C de rang en 1200 anys,, sense que es donin oscil·lacions abruptes de la temperatura i essent aquesta de caràcter suau i constant, donant-se una disminució de 0.9° de rang com a màxim valor d'oscil·lació.

La distància de Kanys d'aquest període pren el valor mig de 620 anys, amb el màxim i el mínim 957 i 393 anys respectivament. La temperatura mitjana d'aquest subperíode és 6.3°C , valor 1.7°C superior a la mitjana global.

- Dels 8.11 als 7.9 Kanys A.P., hi ha una tendència a l'augment de la temperatura de caràcter intens i ràpid dels 5.6°C inicials a 6.5°C , donant-se un increment de 0.9°C en 210 anys. La temperatura mitja d'aquest subperíode format per dos punts adjacents és 6.0°C .

3.2.2 TEMPERATURA DE L'AIRE (MAAT)

La figura 22 mostra l'estimació de la temperatura de l'aire a la conca Nord del llac Baikal durant el període de temps comprés entre els 7.9 i els 36.3 Kanys A.P., obtinguda mitjançant l'anàlisi de 54 mostres de sediments procedents del testimoni

CON-01-603-02 amb la *proxy* MAAT, que es calcula a partir dels índexs MBT i CBT. En aquesta gràfica es pot veure, a banda de la reconstrucció de les temperatures corresponents a cada edat, una línia de tendència com a resultat de fer una mitjana mòbil cada tres punts, notada a la gràfica de color vermell, i la mitjana de la temperatura de l'aire durant el període estimat, notada a la gràfica com una línia horitzontal de color negre, que pel que fa a les dades obtingudes amb la *proxy* MAAT és de -4.3°C i essent el valor de la desviació estàndard de la mostra $0,27^{\circ}\text{C}$. A més, s'han remarcat les tendències locals generals de la temperatura i els intervals de temps que les comprenen, representades per les fletxes de color negre situades a la part superior del gràfic i per les línies verticals discontinües respectivament.

A la figura 22 es pot observar que durant el transcurs del període global 36.3 i 7.9 Kanys A.P., hi ha una tendència a l'augment de la temperatura superficial de l'aigua lacustre (LST), passant del valor inicial -6.3°C als 36.3 Kanys A.P., al valor que marca la fi del període estudiat als 7.9 Kanys A.P., -1.5°C , produint-se un augment de 4.8°C rang en 28.400 anys. El màxim valor de temperatura superficial global es dona als 12.2 Kanys A.P., i pren l'únic valor positiu observat, 0.3°C . El mínim valor correspon a l'edat de 23.7 Kanys A.P., -7.5°C . L'oscil·lació positiva màxima de temperatura global observada té un valor de 7.8°C de rang i es dona entre els 23.7 i els 12.2 Kanys A.P i la negativa, de rang 3.7°C , s'ha donat entre els 12.2 i els 8.6 Kanys A.P. Pel que fa a la distància en Kanys observada entre punts adjacents, val a dir que s'ha trobat 348 anys com a valor mitjà de resolució global, essent la màxima i la mínima distància observada 957 i 21 anys respectivament. Pel que fa a les oscil·lacions de la temperatura de l'aire entre punts adjacents, la mitjana de les quals és d' 1.1°C de rang, arriba al valor màxim d'un increment de 4.3°C en 900 anys.

Aquest període, però, es pot dividir en 5 subperíodes més diferents prenent com a referència la tendència local de l'estimació de la temperatura. En aquest sentit, les diferents etapes que es volen diferenciar són les següents:

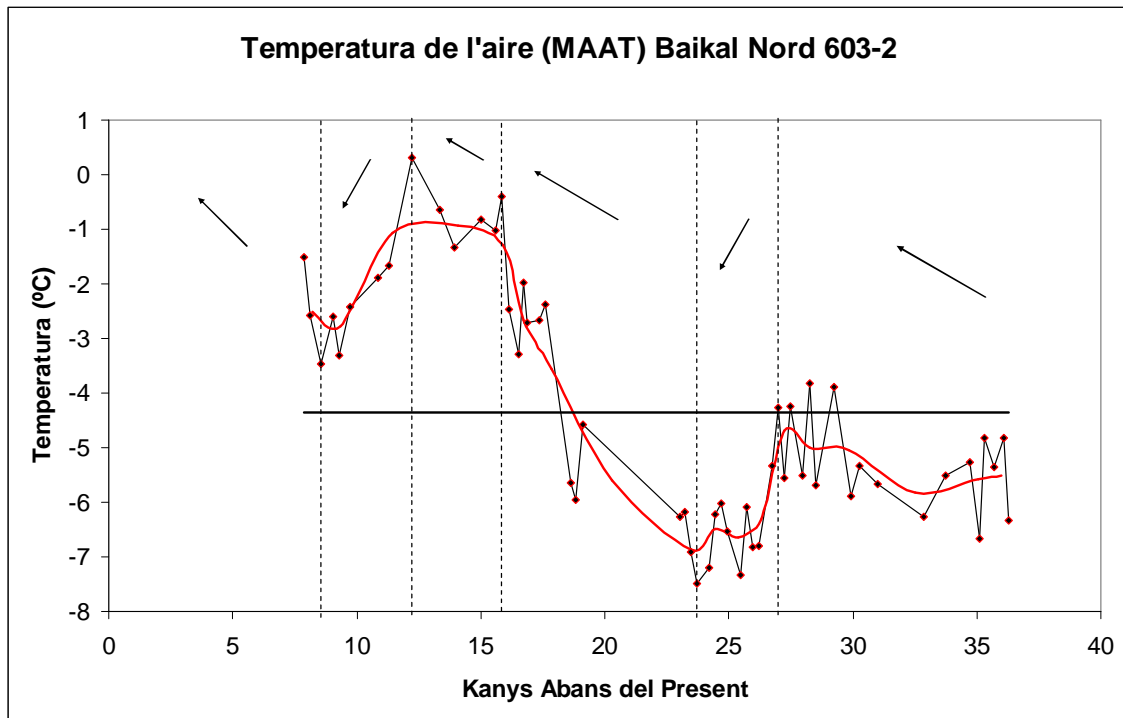


Figura 22: Temperatura de l'aire del llac Baikal (MAAT). La línia de punts negre correspon a la reconstrucció de la temperatura. En vermell es representa la tendència de la temperatura de l'aire. La línia horitzontal negra, en canvi, representa la mitjana global observada, i les línies discontinües verticals divideixen la reconstrucció realitzada amb la *proxy* MAAT segons les tendències locals generals i els intervals de temps que les comprenen. Font: elaboració pròpia

- Entre els 36.3 i els 26.9 Kanys A.P., la temperatura mitjana local, -5.3°C , es troba un grau per sota del valor mig global. Durant aquest subperíode però, s'observa una tendència general a l'augment de la temperatura, i es passa del valor de temperatura inicial -6.3 a -4.3°C , augment de 2°C de rang succeït en el transcurs de 9400 anys. És una etapa de marcades oscil·lacions que es pot dividir en dues subetapes més tenint en compte la freqüència en que es donen aquestes oscil·lacions. En aquest sentit, es pot diferenciar un primer interval comprès entre l'inici dels subperíode i els 32.8 Kanys A.P., durant el qual es donen dos oscil·lacions, l'efecte global de les quals és la disminució de la temperatura, essent la més important la que es produeix entre els 35.3 i els 34.3 Kanys A.P., de rang entre 1.4 i 1.8°C , i la qual s'arriba al valor de temperatura -6.7°C , que és el mínim local més important. El segon interval que es vol diferenciar està format per 4 oscil·lacions amb un rang que és aproximadament el mateix, 1.6°C , compreses entre els 32.8 i els 26.9 Kanys A.P., l'efecte global de les quals provoca un augment de la temperatura fins els aproximadament -4°C al final del subperíode.

La distància de Kanys entre punts adjacents té un valor mig de 200 anys, essent els valors màxims i mínims de 420 i 21 anys respectivament. El valor mig de les oscil·lacions de temperatura entre punts adjacents és 2°C.

- Entre els 26.9 i els 23.7 Kanys A.P., la temperatura mitjana del subperíode és -6.4°C, valor 2.1°C superior al valor mig global. És aquest un període de tendència marcada a la disminució de la temperatura, passant-se dels aproximadament -4.3°C a l'inici de l'etapa fins a l'assoliment del mínim global més important, -7.5 als 23.7 Kanys A.P., punt que marca el final del subperíode. Es distingeixen dues etapes en la tendència a la disminució de la temperatura, la primera entre els 26.9 i els 26.0 Kanys A.P., de 2.6°C de rang, de caràcter lineal i continuat. La segona en canvi, de marcades oscil·lacions d'1.3°C de rang entre 26.2 i 24.7 Kanys A.P., que finalitzen amb una disminució de la temperatura d'1.5°C en 1000 anys fins als 237 Kanys A.P.

El valor mig dels Kanys entre punts adjacents és 453, prenent els valors màxims i mínims de 572 i 189 anys respectivament. L'oscil·lació mitjana entre punts adjacents correspon al valor 0.5°.

- Entre els 23.7 i els 15.8 Kanys A.P., el valor mitjà de la temperatura local és d'aproximadament -4.0°C, valor lleugerament per sobre que la mitjana global de tot el període, -4.3°C. En aquest subperíode es veu una tendència general a l'augment de la temperatura, donant-se un increment de la temperatura de valor 7.1°C durant els 7.900 anys propis de l'interval estudiat, passant-se del valor inicial del subperíode i mínim global més important, -7.5°C, a un valor de -0.4°C a la fi de l'etapa, als 15.8 Kanys A.P, i segon màxim de temperatura global més important. És el d'aquest subperíode una tendència a l'augment de la temperatura continuada i abrupte, interrompuda per tres oscil·lacions negatives, de manera que es pot distingir aquest subperíode segons el ritme de l'increment de la temperatura de l'aire. En aquest sentit, entre el punt inicial local i els 19.1 Kanys A.P., es dona un augment de 2.9°C en 4.600 anys i es passa dels -7.5 als -4.6°C, moment a partir del qual hi ha una oscil·lació de la temperatura negativa d'1.4°C de rang en 300 anys, fins als -5.8°C als 18.8 Kanys A.P. A partir de llavors un altre increment de la temperatura amb valor de 3.6°C fins als 17.6 Kanys A.P., quan es donen dues oscil·lacions de rang 0.4 i 1.4°C entre els 18.8 i els 16.8 Kanys A.P., i els 16.7 i els 16.5 Kanys A.P., respectivament, amb un augment de la temperatura entre ambdós oscil·lacions

d'1° de rang en 180 anys. Finalment, es torna a donar un increment en la tendència de la temperatura d'aproximadament 3°C de rang fins als -0.4°C als 15.8 Kanys A.P.

La mitjana de la distància de Kanys entre punts adjacents d'aquest període és 346 anys, essent els valors màxims i mínims 724 i 230 anys respectivament. Les oscil·lacions entre punts adjacents són remarcables, amb un valor màxim de 4°C i d'1°C mitjana.

- Dels 15.8 als 12.2 Kanys A.P., la mitjana de la temperatura de l'aire és -0.64°C, valor 3.6°C per sobre de la mitjana global de temperatura de l'aire. S'observa una tendència a l'augment de la temperatura esmorteït per dues oscil·lacions negatives de caràcter reduït i similars entre els 15.8 i els 13.9 Kanys A.P., de 0.5°C de rang. L'augment de la tendència de la temperatura que caracteritza aquesta etapa és de rang 0.7°C, amb un increment abrupte entre els 13.9 i els 12.2 Kanys A.P., d'1.6°C fins als 0.3°C que marquen la fi del subperíode i que corresponen al màxim global de temperatura de l'aire més important a nivell global.

La distància de Kanys entre punts adjacents pren el valor mitjà de 457 anys, essent els valors màxims i mínims de 490 i 229 anys respectivament. El valor mig de les oscil·lacions entre punts adjacents és 0.8°C, arribant a assolir el valor màxim de 2°C entre els 13.3 i els 12.2 Kanys A.P.

- Durant el període comprés entre els 12.2 i els 8.6 Kanys A.P., la temperatura té com a mitjana el valor de -2.1°C, valor 2°C de rang superior a la mitjana global. La tendència que caracteritza aquest subperíode és la disminució de la temperatura, del valor inicial i màxim global més important, 0.3°C fins als -3.4°C, amb una disminució de 3.7°C en 3600 anys. En aquesta etapa no es dona cap oscil·lació positiva de la temperatura excepte el punt 9.3 Kanys A.P. a -3.3°C, on es dona un augment intens de la temperatura fins a -2.6 °C al punt 9.0 *Kanys A.P.*, augmentant 0.5°C en 300 anys. La disminució de la de temperatura és lineal i continuada des del valor inicial fins als 9.3 Kanys A.P., i de rang 3.6°C, moment a partir del qual comencen les oscil·lacions anteriorment descrites.

El valor mig dels Kanys entre punts adjacents és 526 anys, essent el valor màxim i mínim 957 i 229 anys respectivament. El valor mig de les oscil·lacions entre punts adjacents és 0.7°C.

- Entre els 8.6 i els 7.9 *Kanys A.P.* hi ha una tendència a l'augment de les temperatures passant dels -3.4°C als -1.5°C, un augment d'1.9 °C en 700 anys. La temperatura mitja d'aquesta etapa és -2.5°C, valor lleugerament per sobre de la mitjana global. No hi han oscil·lacions de la temperatura en aquest subperíode i l'augment de la temperatura és d'1.9°C de rang. Finalment, també és important mencionar que es troba el quart màxim global més important, que correspon al punt final del període global.

La distància en Kanys entre punts adjacents d'aquest període és 524 anys, essent els valors màxims i mínims 323 i 590 anys respectivament.

3.2.3 BIT

La figura 23 mostra la reconstrucció de l'índex BIT a la conca Nord del llac Baikal durant el període de temps comprés entre els 7.9 i els 36.3 Kanys A.P., obtingut mitjançant l'anàlisi de 54 mostres de sediments procedents del testimoni CON-01-603-02, En aquesta gràfica es pot veure, a banda de l'estimació dels valors del BIT per cada franja d'edat, una línia de tendència com a resultat de fer una mitjana mòbil cada tres punts, notada a la gràfica de color vermell, i la mitjana de l'índex BIT durant el període estimat, notada a la gràfica com una línia horitzontal de color negre, que pel que fa a les dades obtingudes a la conca nord del Baikal és de 0.38 i essent la desviació estàndard de la mostra 0.01. A més, s'han remarcat les tendències locals generals de la temperatura i els intervals de temps que les comprenen, representades per les fletxes de color negre situades a la part superior del gràfic i per les línies verticals discontinües respectivament.

A la figura 23 es pot observar que durant el transcurs del període global 36.3 i 7.9 Kanys A.P., hi ha una tendència a la disminució del valor del BIT, passant del valor inicial 0.43 als 36.3 Kanys A.P., al valor que marca la fi del període estudiat als 7.9 Kanys A.P., 0.37, produint-se una disminució de 0.06 rang en 28.400 anys. El màxim valor de l'índex BIT es dona als 18.8 Kanys A.P., de valor 0.63. El mínim valor, que correspon a l'edat de 8.1 Kanys A.P., és de 0.18. És un període de marcades i nombroses oscil·lacions internes. L'oscil·lació positiva màxima global del valor del BIT té un valor de 0.33 i s'ha donat entre els 28.5 i els 18.8 Kanys A.P. La negativa, en

canvi, té un valor de 0.41 de rang i es dona entre els 18.8 i els 16.7 Kanys A.P., en menys de 1.300 anys. Pel que fa a la distància en Kanys observada entre punts adjacents, val a dir que s'ha trobat 348 anys com a valor mitjà de resolució global, essent la màxima i la mínima distància observada 957 i 21 anys respectivament. Pel que fa a les oscil·lacions de la temperatura de l'aire entre punts adjacents, la mitjana de les quals és 0.06, arriba al valor màxim de 0.19 de rang i es dona entre els 8.5 i els 8.1 Kanys A.P.

Aquest període, però, es pot dividir en 6 subperíodes diferents prenent com a referència la tendència local de l'estimació de l'índex BIT. En aquest sentit, les diferents etapes que es vol diferenciar són les següents:

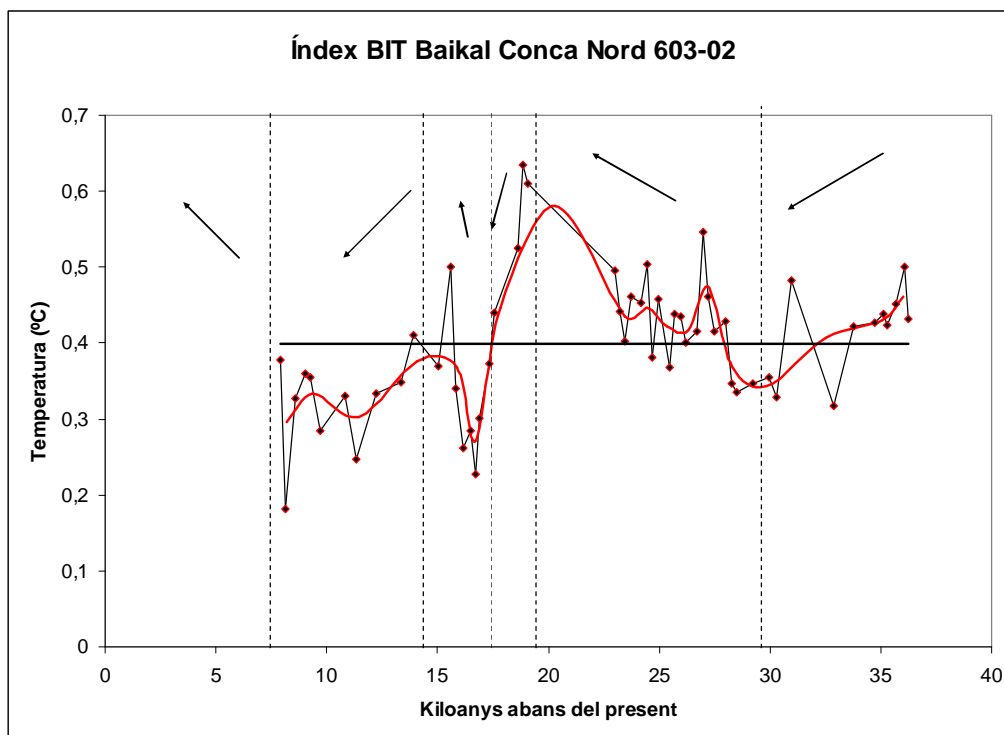


Figura 23: Valor de l'índex BIT d'aportació de matèria orgànica terrestre. La línia de punts negre correspon a la reconstrucció del BIT. En vermell es representa la tendència d'aquest valor. La línia horitzontal negra, en canvi, representa la mitjana global observada, i les línies discontinuïes verticals divideixen la reconstrucció realitzada segons les tendències locals generals i els intervals de temps que les comprenen. *Font: elaboració pròpia*

- Dels 36.3 als 28.5 Kanys A.P., la mitjana de l'índex BIT és lleugerament superior al valor mig global 0.38. Es distingeix una tendència a la disminució de l'índex BIT, passant del valor inicial 0.43 als 0.33 finals, amb un decreixement de rang 0.10. Es diferencien dos etapes, la primera de les quals amb inici al començament del subperíode i marcat per una oscil·lació positiva del BIT de rang 0.07, que acaba amb una disminució progressiva del BIT de 0.50 a 0.42, i que es situa entre els 36.3 i els 33.7 Kanys A.P. La segona etapa, en canvi, es

situa entre els 33.7 i els 28.5 Kanys A.P., i presenta dues oscil·lacions de rang entre 0.9 i 0.16 als 33.7 i als 30.3 Kanys A.P. acabant amb una disminució lineal de rang 0.02.

La distància de Kanys entre punts adjacents pren el valor mig de 216 anys, essent el valor màxim i mínim 420 i 21 anys. Pel que fa a les oscil·lacions del BIT entre punts adjacents, la mitjana de les quals és 0,05, el seu valor màxim és 0.16

- Entre els 28.5 i els 18.8 Kanys A.P., hi ha una tendència a l'augment de l'índex BIT, passant d'un valor inicial de 0.33 a 0.63, amb un increment de rang 0.30. El valor mig del BIT a nivell local és 0.45, valor sensiblement superior a la mitjana global, 0.38. En aquest subperíode s'assoleixen els dos màxims globals del valor de l'índex BIT més importants, 0.54 i 0.63 als 26.9 i als 18,8 Kanys A.P. respectivament. Es poden distingir dues etapes ben diferenciades, la primera de les quals es caracteritza per un seguit d'oscil·lacions del BIT entre els 28.5 i els 23.5 Kanys A.P., de rang comprés entre 0.14 i 0.18, i una segona etapa d'una marcada tendència a l'augment del BIT però de caràcter lineal i sense oscil·lacions, amb un augment de rang de 0.24 i situada entre els 23.5 i els 18.8 Kanys A.P.

El valor mig dels Kanys entre punts adjacents són 364 anys, essent el valor màxim i mínim 665 i 135 anys respectivament. Pel que fa a les oscil·lacions entre punts adjacents, de valor mig 0.06, el màxim és 0.13.

- Dels 18.8 als 16.7 Kanys A.P., el valor mig de l'índex BIT és 0.37, valor lleugerament inferior a la mitjana global, 0.38. És aquest un subperíode on es denota una tendència a la disminució del BIT, passant d'un valor inicial de 0.63, el màxim global més important, al valor de 0.23, el segon mínim global. El valor de la disminució és del BIT és de rang 0.40. No s'observen oscil·lacions en el nivell del BIT, essent el decreixement lineal i continuat i amb una pendent pronunciada. El valor final 0.23 correspon al segon mínim global més important en el valor del BIT.

La distància de Kanys entre punts adjacents pren el valor mig de 230 anys, essent precisament aquest l'interval que comparteixen tots els punts adjacents

entre ells. El valor mig de les oscil·lacions entre punts adjacents és 0.07, essent el màxim valor de rang 0.1.

- Entre 16.7 i els 15.62 Kanys A.P., s'observa una tendència a l'augment del valor del BIT, de rang 0.27, i passant-se de 0.23 en el punt inicial a 0.50 en el transcurs de 1.100 anys. El valor mig del BIT és 0.32, sensiblement inferior a la mitjana global 0.38. En aquesta etapa es dona una oscil·lació lleu del BIT entre els 16.7 i 16.2 Kanys A.P., de 0.02 i 0.06 de rang, moment a partir del qual el creixement és continuat i lineal fins als 15.6, augmentant el BIT 0.24. Tampoc no hi han oscil·lacions importants del valor del BIT, seguint un progressiu augment fins el valor final.

La mitjana dels Kanys entre punts adjacent es correspon al valor de 427 anys, essent el valor màxim i mínim igual a 725 i 230 anys respectivament. Les oscil·lacions del valor del BIT prenen el valor mig de 0.09 i el màxim de 0.16.

- Dels 15.6 als 8.11 Kanys A.P. hi ha una tendència a la disminució del valor del BIT, passant del valor inicial, 0.50 a 0.37 en el punt final, amb una disminució de rang 0.13 en 8.800 anys.. En aquest subperíode, es distingeixen oscil·lacions el valor del BIT de caràcter marcadament negatiu, que entre els 15.6 i els 11.3 Kanys A.P., són de rang 0.26, encara que les positives, concentrades entre els 11.3 i els 9.0 Kanys A.P., arriben a ser de rang 0.11. A partir d'aquest punt s'observa una disminució continuada del valor del BIT fins als 8.11 Kanys A.P., on s'assoleixen els 0.18, mínim global més important. El valor mig en aquest subperíode és igual 0.33, valor inferior a la mitjana global 0.38.

La distància de Kanys entre punts adjacents característica d'aquest període té com a mitjana 505 anys, essent el màxim i el mínim 957 i 229 anys respectivament. Les oscil·lacions entre punts adjacents tenen de rang mig 0.07 i com a valor màxim 0.19.

- Dels 8.11 als 7.9 Kanys A.P., s'observa una tendència a l'augment del valor del BIT, passant del mínim global més important, 0.18 al valor de 0.37, lleugerament per sota de la mitjana global, i donant-se un augment del valor del BIT de rang 0.19 en 200 anys.

3.3 FIABILITAT I QUALITAT DE LES DADES

3.3.1 Tipus d'errors en l'anàlisi quantitatiu

Els errors que apareixen en estudis de caràcter quantitatiu són d'extrema importància, fins al punt que no existeixen resultats quantitatius d'interès si no van acompanyats d'alguna estimació dels errors inherents als mateixos (Miller, 2002).

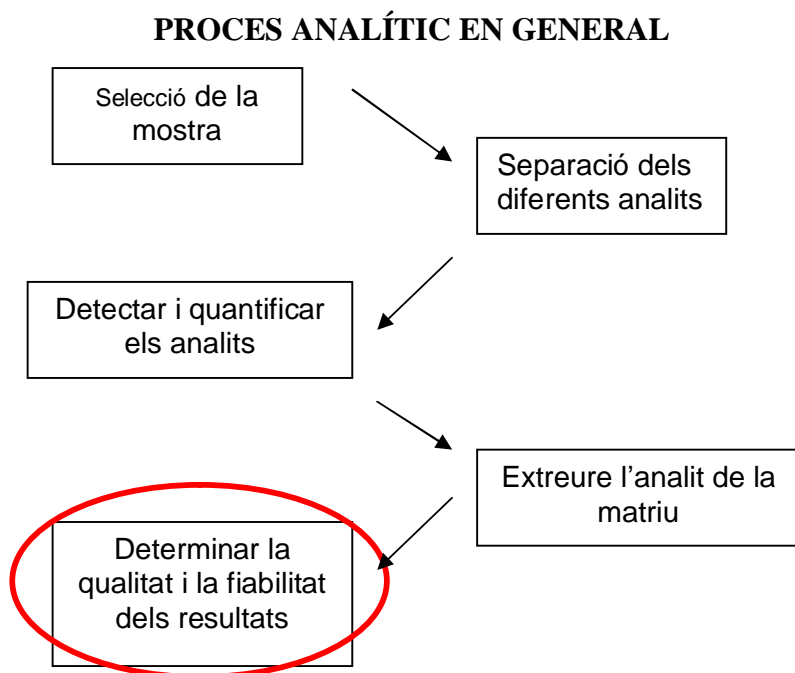


Figura 24:

Diagrama de fluxes del procés analític.

Font: elaboració pròpia

3.3.1.1 Errors Accidentals

La ciència experimental distingeix entre tres tipus d'errors fonamentals, els errors accidentals, els aleatoris o indeterminats i els sistemàtics o determinats. El primer tipus d'error, els accidentals, es detecten ràpidament i es poden definir com errors aberrants, és a dir, tan importants que no existeix una altra possibilitat que abandonar l'experiment i començar altre vegada de zero. A més, normalment es produeixen amb una freqüència baixa, són de magnitud elevada i provoquen que tots els resultats estiguin per sota o per sobre del valor esperat (Skoog *et al.*, 2000). Un exemple dels errors accidentals podria ser, tenint el compte la metodologia de la *proxy* de reconstrucció de la temperatura TEX₈₆, descobrir al llarg del procés analític que s'ha estat treballant amb un reactiu contaminat o bé, encara més gràfic, que se't caigui el que conté la mostra al terra del laboratori.

3.3.1.2 Errors aleatoris i sistemàtics

La identificació dels errors del tipus aleatori i sistemàtic no és tan fàcil, ràpida ni immediata com en el cas anterior, i és per aquest motiu que mereixen una definició i classificació exigent per tal de que se'ls pugui identificar i diferenciar d'una manera clara i taxativa. En primer lloc, els errors aleatoris provoquen que els resultats individuals difereixin d'una o altra manera a ambdós costats del valor mig esperat, i afecten a la precisió i a la reproductibilitat d'un experiment analític (Miller & Miller 1999). Són moltes les fonts d'error indeterminat que poden existir, però cap d'elles es pot mesurar ni quantificar, perquè la majoria són tan petites que no són detectables. No obstant, l'efecte acumulatiu dels errors indeterminats individuals fa que les dades d'una sèrie de mesures repetides fluctuïn a l'atzar.

Els errors sistemàtics, en canvi, són aquells que fan que els resultats siguin erronis en el mateix sentit, unidireccionalment, com, per exemple, que la gràfica obtinguda en la reconstrucció de la temperatura sigui entre 3 i 5°C per sota del valor mig esperat. L'error sistemàtic total es coneix com el biaix de la mesura. Existeixen tres tipus d'errors sistemàtics principals. Primerament, els errors instrumentals, causats per imperfeccions en els aparells analítics de mesura i inestabilitats en les seves fonts d'alimentació, com pot ser suposar una certa exactitud a l'instrumental analític, que pot veure's reduït pel calibratge de l'instrumental i que és conegut que provoquen errors sistemàtics considerables malgrat que no són tingut en comptes per la majoria d'investigadors analítics. A continuació es poden donar errors de mètode, que provenen d'un comportament químic no ideal dels sistemes analítics com poden ser la contaminació de la mostra, el rentat insuficient del material volumètric o l'error introduït per un indicador en l'anàlisi volumètric (Miller & Miller, 1999). I finalment, els errors humans o personals, que provenen de les limitacions personals del analista. Un cas paradigmàtic del biaix humà és mostrar més preferència per cert tipus de números al presentar els resultats que per uns altres .

Per ambdós tipus d'errors, la seva identificació és complicada i poden tenir orígens molts diferents segons la tècnica experimental i l'equip que s'hagi utilitzat, a més de la possibilitat de que es donin de manera independent l'un de l'altre. És important destacar que mentre que els errors aleatoris són impossibles de suprimir, encara que sí es poden minimitzar i avaluar la seva significació, els errors sistemàtics poden en molts casos eliminar-se mitjançant controls de la tècnica experimental i de l'equip analític que s'utilitzi. A banda de la precisió i el biaix de la mesura, un altre paràmetre fonamental que s'ha de tenir en compte en l'anàlisi estadístic d'un estudi experimental

és l'exactitud, definida per l'Organització Internacional d'Estàndards (ISO) com «*el grau de concordança entre el resultat d'un assaig i el valor de referència adoptat*», derivant-se d'aquesta definició que l'exactitud d'un resultat pot estar afectada entre els dos tipus d'errors, aleatori i sistemàtic. Convé també matisar la diferència entre precisió i reproduïbilitat. El primer cas consisteix en la mesura de la precisió en una mesura duta a terme per la mateixa persona amb les mateixes condicions de l'experiment. En canvi, el segon cas fa referència a la precisió entre persones o laboratoris diferents que realitzen el mateix anàlisi. Finalment s'ha de mencionar el grau d'incertesa, és a dir, l'interval dintre del qual és versemblant que amb cert nivell de significació es trobi la mesura vertadera esperada.

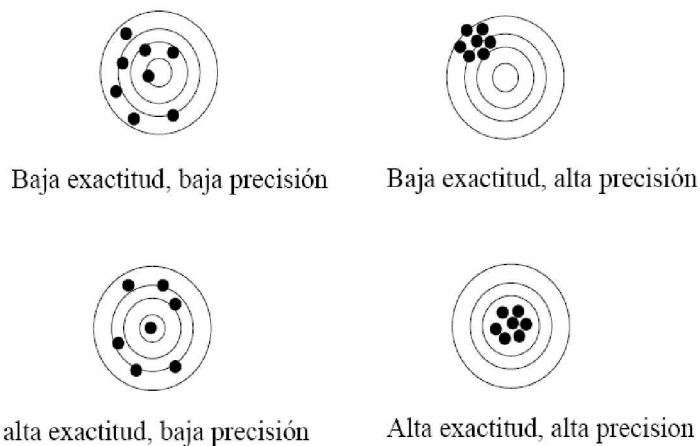


Figura 25:

Gràfic que representa la precisió i l'exactitud.

Font: *Skoog et al., 1997*

Pels errors aleatoris existeixen un ampli ventall de mètode estadístics per avaluar la seva significació, i molt sovint prenen com a consideració inicial que no existeixen errors sistemàtics, que en contraposició als errors aleatoris no es poden apreciar amb la repetició de la mesura i a menys que es conegui el resultat prèviament, es poden donar errors sistemàtics molt grans i passar inadvertits si no es prenen precaucions.

Els errors determinats poden ser proporcionals, quan augmenten o disminueixen de manera proporcional al mida de la mostra, o bé constants, la magnitud dels quals no depèn de cap manera per la mostra (*Skoog et al., 1997*).

3.3.2 Precisió i Reproductibilitat dels resultats

3.3.2.1 La Desviació Estàndard

La desviació estàndard (s) és un terme estadístic que s'utilitza com una mesura de la precisió, i que per una mostra de mida N és la següent:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (8)$$

Per avaluar la qualitat de les dades es calcularà la desviació estàndard per a cada paràmetre que s'ha analitzat, és a dir, pel TEX_{86} i el seu equivalent a temperatura, la LST, pel MAAT i finalment la del valor de l'índex BIT, així com també es procedirà a calcular el tant per cent de la desviació estàndard relativa (RSD), que s'obté de la divisió de la desviació estàndard entre la mitjana obtinguda multiplicant-ho tot per cent finalment. Aquests càlculs en permetran calcular la precisió, concretament la precisió del mètode, és a dir, la desviació estàndard provocada per el sistema HPLC/MS-APCI en l'anàlisi de la mostra.

Per una altra banda, es procedirà a calcular la reproductibilitat, entesa com la desviació estàndard que s'obté al analitzar la mateixa mostra però en dies o moments diferents del procés analític al sistema HPLC-MS-APCI.

El procediment emprat per avaluar la precisió ha consistit en injectar en un dia tres cops seguits la mateixa mostra del llac Baikal amb l'objectiu del càlcul de la seva desviació estàndard i la RSD. En canvi, per a avaluar la reproductibilitat s'ha fet servir el càlcul de la desviació estàndard de 5 mostres de sediments del llac Baikal però injectades en diferents moments del procés de detecció i d'anàlisi.

3.3.2.2. Precisió i Reproductibilitat obtingudes

TEX₈₆

PRECISSIÓ	TEX ₈₆
PROMIG	0,271
DESV. ESTAND.	0,003
DESV. ESTAND. (T°C)	0,164
DESV. ESTAND. RELATIVA (DER %)	1,152

REPRODUCTIBILITAT	TEX ₈₆
PROMIG	0,275
DESV. ESTAND.	0,009
DESV. ESTAND. (T°C)	0,490
DESV. ESTAND. RELATIVA (DER %)	3,388

MAAT

PRECISSIÓ	MAAT
PROMIG	-3,668
DESV. ESTAND. (T°C)	0,272
DESV. ESTAND. RELATIVA (DER %)	7,415

REPRODUCTIBILITAT	MAAT
PROMIG	-3,413
DESV. ESTAND. (T°C)	0,405
DESV. ESTAND. RELATIVA (DER %)	11,862

BIT

PRECISSIÓ	BIT
PROMIG	0,348
DESV. ESTAND.	0,004
DESV. ESTAND. RELATIVA (DER %)	1,177

REPRODUCTIBILITAT	BIT
PROMIG	0,357
DESV. ESTAND.	0,009
DESV. ESTAND. RELATIVA (DER %)	2,545

Taula 5: Estadístics descriptius pel TEX₈₆, MAAT i el BIT. *Font: elaboració pròpia*

3.3.3 Inferència estadística i Test d'Hipòtesis

Per a unir els resultats de les dues mostres que es tracten en aquesta investigació, les de resolució normal (Escala *et al.*, [resultats no publicats]) i les de resolució augmentada analitzades en aquest estudi, primer s'han de contrastar ambdós lots de resultats entre ells. En aquest sentit es procedeix a la realització de quatre passos. Primerament es farà una comparació i discussió gràfica per tal d'analitzar ambdós mostres experimentals i el rang de valors que poden obtenir, tot sumant-li i restant-li la precisió del mètode. En segon lloc es procedirà a l'avaluació estadística per tal d'esbrinar si les diferències entre ambdues mostres són estadísticament significatives. Per tal de realitzar això s'ha fet un histograma i un càlcul numèric per tal d'observar si els resultats mostren normalitat. Es procedirà a més a la realització de la prova T per a la comparació de mitjanes de dues mostres independents, com és el cas del present estudi, ja que es necessita comprovar si ambdós mètodes proporcionen els mateixos resultats, és a dir, si la diferència de les mitjanes d'ambdós lots de resultats difereix molt de zero. Finalment, es tornarà a realitzar la prova T però segmentant tot el lot de resultats segons diferents resolucions d'anys ja que en el cas de que es donessin diferències estadísticament significatives, poder trobar una resolució d'anys en que no es donessin.

3.3.3.1 Comparació gràfica dels resultats

- **Temperatura superficial de l'aigua (TEX₈₆) del llac Baikal**

A continuació es procedeix a la comparació gràfica dels resultats de les mostres realitzades en aquesta investigació i que corresponen a una resolució més elevada, d'aproximadament 500 anys, i als realitzats per Escala *et al.*, (r.n.p.) de resolució mitjana de 714 anys, i valors màxims i mínims de 2190 i 229 anys respectivament. L'interval de temps que s'estudia és el que tenen en comú ambdós investigacions, comprés entre els 37 i 7 Kanyes A.P. Les línies blaves i vermelles corresponen al rang de resultats obtinguts, tenint en compte la precisió del mètode, pel que fa als resultats obtinguts en aquest estudi i per Escala *et al.*, (r.n.p.) respectivament. El cercle vermell assenyala la zona on gràficament sembla haver-hi indicis de l'existència de diferències significatives entre les dues mostres.

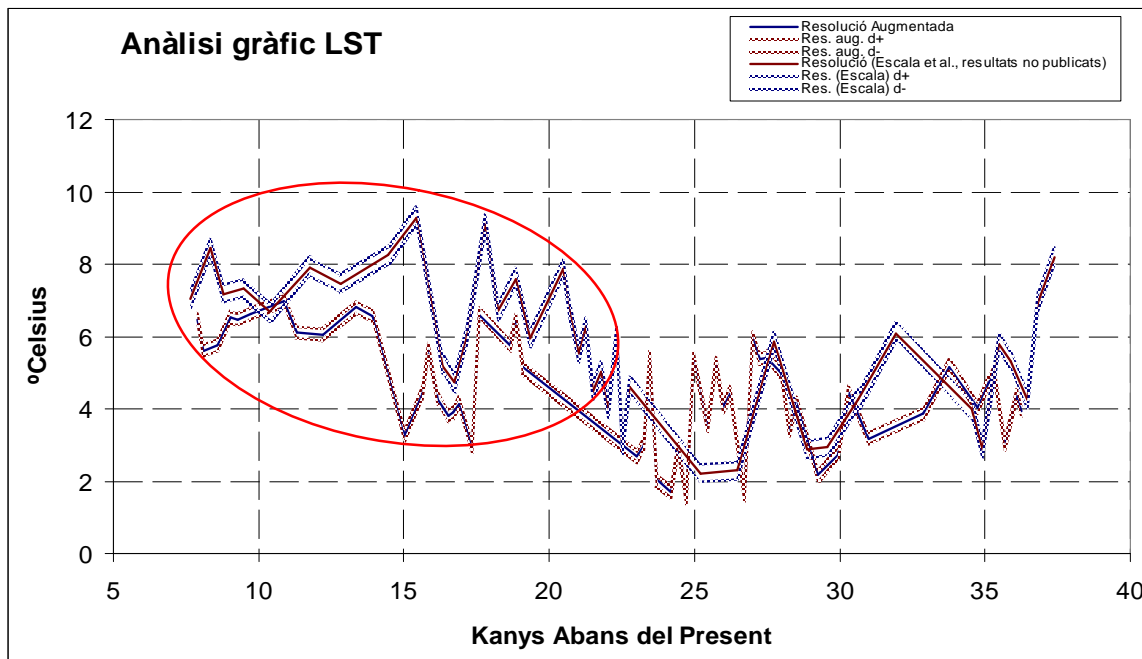


Figura 26: Comparació gràfica de les dues reconstruccions de la temperatura de l'aigua del llac Baikal. En blau es representen els resultats de l'investigació present i en marrons els obtinguts per Escala et al., (r.n.p.). En vermell es pot observar la zona en que es sospita que poden existir diferències significatives entre ambdós resultats. *Font: elaboració pròpia*

Després d'analitzar si les dues mostres es superposaven gràficament, i suposant que si es dona dita superposició gràfica, els resultats no tenen diferències significatives, i que per tant, les dues mostres experimentals independents obtingudes amb mètodes d'anàlisi diferents es comporten de manera similar, s'han formulat les observacions següents:

- Entre l'interval comprés entre els 40 i els 33 Kanys A.P., s'observa que es superposen ambdós tendències de temperatura, trobant-se cada una totalment immersa entre l'interval de l'altre, resultat que gràficament ens suggereix que en aquesta regió no existeixen diferències significatives.
- Entre els 33 i els 30 Kanys A.P., s'observa una zona en la que els intervals de confiança de les dues gràfiques no es superposen, existint una diferència d'un interval de 0.5 a 2°C. Ara bé, observant la gràfica i tenint en compte el mostreig escollit, es pot atribuir a aquestes diferències entre ambdós gràfics, diferències en la resolució del mostreig, ja que en els punts inicials i finals sí que s'entrecreuen i a la zona central no, a banda de que el

numero de mostres d'Escala *et al.*, (r.n.p.) era menor que els del present estudi

- Entre els 30 i els 23 Kanys A.P., s'observa que es superposen ambdues tendències de temperatura, trobant-se cada una totalment immersa entre l'interval de l'altre, podent-se afirmar que en aquesta regió gràficament no existeixen diferències significatives.
- Entre els 26 i els 24 Kanys A.P., es torna a observar una zona en que les dues gràfiques es troben allunyades entre elles, i tan sols es superposen en la zona $+\partial$ de les mostres de l'interval Marina i la zona $-\partial$ del Josep, indicant que és poc probable que no existeixin diferències entre ambdós resultats.
- Entre aproximadament els 24 i els 18 Kanys A.P., es dóna una circumstància especial que consisteix en que pel que respecta a la reconstrucció de la tendència de la temperatura d'aquest projecte no hi havien mes mostres d'aquest interval, ja que per la importància de l'interval, la transició entre el període glacial i interglacial, ja havien estat totes analitzades, i per tant existeix un salt en el mostreig entre aquest període de temps. Possiblement és per aquests motiu que s'aprecien zones, sobretot en la zona central de l'interval entre els 24 i els 18 Kanys A.P., en que si que s'observa que els intervals de confiança no es superposen, amb una diferència de rang 0.5 a 3°C, suggerint que podrien existir diferències significatives, però tenint en compte el salt en el mostreig anteriorment esmentat i que les zones inicial i final, on la resolució de temps és superior o igual, s'entrecreuen, semblen indicar que, almenys gràficament, no existeixen diferències significatives i que els resultats d'ambdós gràfiques es poden superposar.
- Dels 18 als 17 Kanys A.P., les dues gràfiques s'entrecreuen, trobant-se cada una totalment immersa entre l'interval de l'altre.
- Entre els 17 i els 14 Kanys A.P., aproximadament, s'observen dues zones on les tendències de la temperatura no s'entrecreuen, i entre mig d'elles un petit interval d'aproximadament 500 anys que sí. A La primera zona que no s'entrecreuen, entre els 17 i els 16 Kanys A.P., es troba un interval de 0.1-

1°C de diferència entre les dues. Pel que fa a la segona part que no es superposa, d'aproximadament entre els 15.5 al 14 Kanys A.P., la diferència és relativament més gran que l'anterior i la més elevada a nivell global, de rang entre 4 i 6°C. Per tant es pot concloure que a nivell de l'interval local del 17 al 14 Kanys A.P., si que poden haver-hi indicis de que existeixin diferències significatives.

- Finalment, entre els 14 i els 8 Kanys A.P., les tendències semblen indicar que hi ha una superposició entre ambdues línies. No obstant la superposició sembla augmentar a mesura que s'aproxima a valors més recents d'edat, senyalant que podrien existir més indicis de l'ocurrència de diferències significatives entre ambdós resultats, i que són més elevades per la zona que està a prop dels 14 Kanys A.P., disminuint a mesura que s'apropa als 8 Kanys A.P.

- **Temperatura de l'aire (MAAT) del llac Baikal**

A continuació es procedeix a la comparació gràfica dels resultats de la reconstrucció de la temperatura de l'aire obtinguda a partir dels índexs CBT i MBT del llac Baikal de les mostres realitzades en aquesta investigació i que corresponen a una resolució més elevada, i als realitzats per Escala *et al.*, (r.n.p.). L'interval de temps que s'estudia és el que tenen en comú ambdues investigacions, comprés entre els 37 i 7 Kanys A.P. Les línies blaves i marrons corresponen al rang de resultats obtinguts, tenint en compte la precisió del mètode, pel que fa als resultats obtinguts en aquest estudi i per Escala *et al.*, (r.n.p.) respectivament. El cercle vermell assenyala la zona on gràficament sembla haver-hi indicis de l'existència de diferències significatives entre les dues mostres.

Després d'analitzar si les dues mostres es superposaven gràficament, i suposant que si es dona dita superposició els resultats no tenen diferències significatives, i que per tant, les dues mostres experimentals independents, obtingudes amb mètodes d'anàlisi diferents, es comporten de manera similar, s'han formulat les observacions següents:

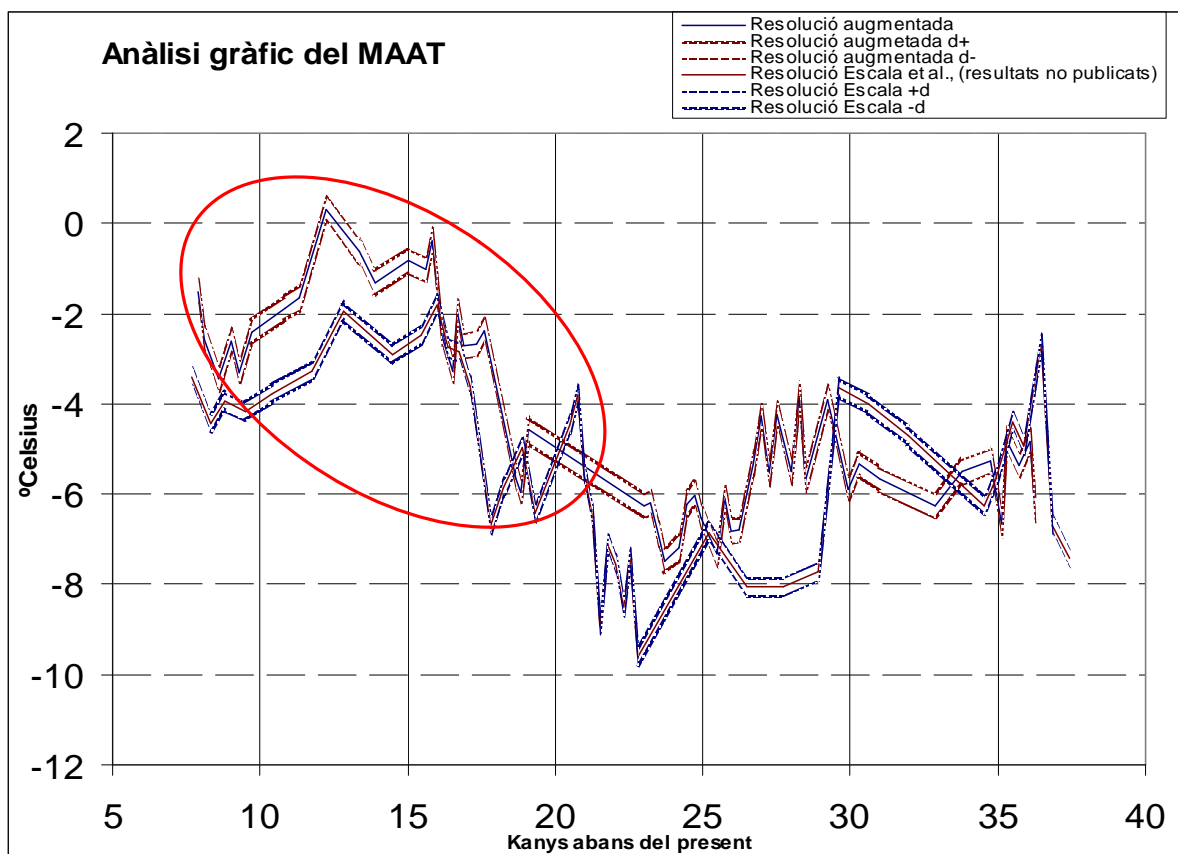


Figura 27: Comparació gràfica de les dues reconstruccions de la temperatura de l'aire del llac Baikal. En blau es representen els resultats de l'investigació present i en marró els obtinguts per Escala et al., (resultats no publicats). En vermell es pot observar la zona en que es sospita que poden existir diferències significatives entre ambdós resultats. *Font: elaboració pròpia*

- De manera anàloga que en la reconstrucció de la temperatura de l'aigua amb la proxy TEX_{86} , la reconstrucció del MAAT amb els dos lots de resultats de les mostres semblen indicar dues zones diferenciades.
- Per una banda, des dels 37 fins a aproximadament els 18.8 Kanyos A.P., l'anàlisi gràfic indica que no hi ha diferències significatives entre ambdós resultats. És d'especial interès l'interval comprès entre aproximadament els 33 i els 26 Kanyos A.P., zona on es pot observar una distància entre les dues gràfiques d'entre 2 i 4°C. Aquesta però, es pot atribuir a diferències significatives en la resolució temporal com a conseqüència de diferències en el nombre de mostres analitzades en un i altre experiment. En aquest cas, el fet que Escala *et al.*, (r.n.p) tingui menys mostres fa que es doni aquesta diferència, però no és atribuïble a diferències pel que fa en el mètode o a errors sistemàtics.

- L'altre zona diferenciada, en canvi, s'observen diferències significatives, estant la gràfica obtinguda en l'investigació d'aquest estudi per sota consecutivament des d'aproximadament els 19 als 7 Kanys A.P., amb l'excepció d'un interval, els 17 i els 15 Kanys A.P., on ambdues gràfiques s'entrecreuen. El fet que durant tot aquest lapse de temps, una de les dues gràfiques es trobi per sota de l'altre, indica la possible existència d'un error sistemàtic o una diferència entre els dos mètodes de separació dels GDGT's.

• Índex BIT del llac Baikal

A continuació es procedeix a la comparació gràfica dels resultats de les mostres realitzades en aquesta investigació i que corresponen a una resolució més elevada, d'aproximadament 500 anys, i als realitzats per Escala *et al.*, (r.n.p.) de resolució mitjana de 714 anys, i valors màxims i mínims de 2190 i 229 anys respectivament. L'interval de temps que s'estudia és el que tenen en comú ambdós investigacions, comprés entre els 37 i 7 Kanys A.P. Les línies blaves i marrons corresponen al rang de resultats obtinguts, tenint en compte la precisió del mètode, pel que fa als resultats obtinguts en aquest estudi i per Escala *et al.*, (r.n.p.) respectivament. El cercle vermell assenyala la zona on gràficament sembla haver-hi indicis de l'existència de diferències significatives entre les dues mostres.

Després d'analitzar si les dues mostres es superposaven gràficament, i suposant que si es dóna dita superposició gràfica, els resultats no tenen diferències significatives, i que per tant, les dues mostres experimentals independents obtingudes amb mètodes d'anàlisi diferents es comporten de manera similar, s'han formulat les observacions següents:

- Entre l'interval de temps comprés entre aproximadament els 37 i els 30 Kanys A.P., es pot observar una certa tendència de la gràfica de resolució Escala *et al.*, (r.n.p.) a anar per sota de la gràfica de resolució augmentada obtinguda en aquest estudi. Ara bé, igual com passava en els casos anteriors, aquesta zona es correspon a una en que la diferència de la resolució temporal es feia especialment patent perquè hi ha un nombre inferior de mostres d'Escala *et al.*, (r.n.p.) respecte el mostreig realitzat en aquest estudi. Aquest fet, així com els punts inicial i finals que marquen la diferència entre les dues gràfiques, de rang entre 0.10 i 0.20, sí que

s'entrecreuen, sembla indicar que en aquest cas les diferències que s'observen entre les gràfiques no correspondrien a un error sistemàtic.

- Dels 30 als 7 Kanys A.P. aproximadament, les dues gràfiques s'entrecreuen, suggerint que no hi ha diferències significatives entre ambdues mostres, almenys gràficament.

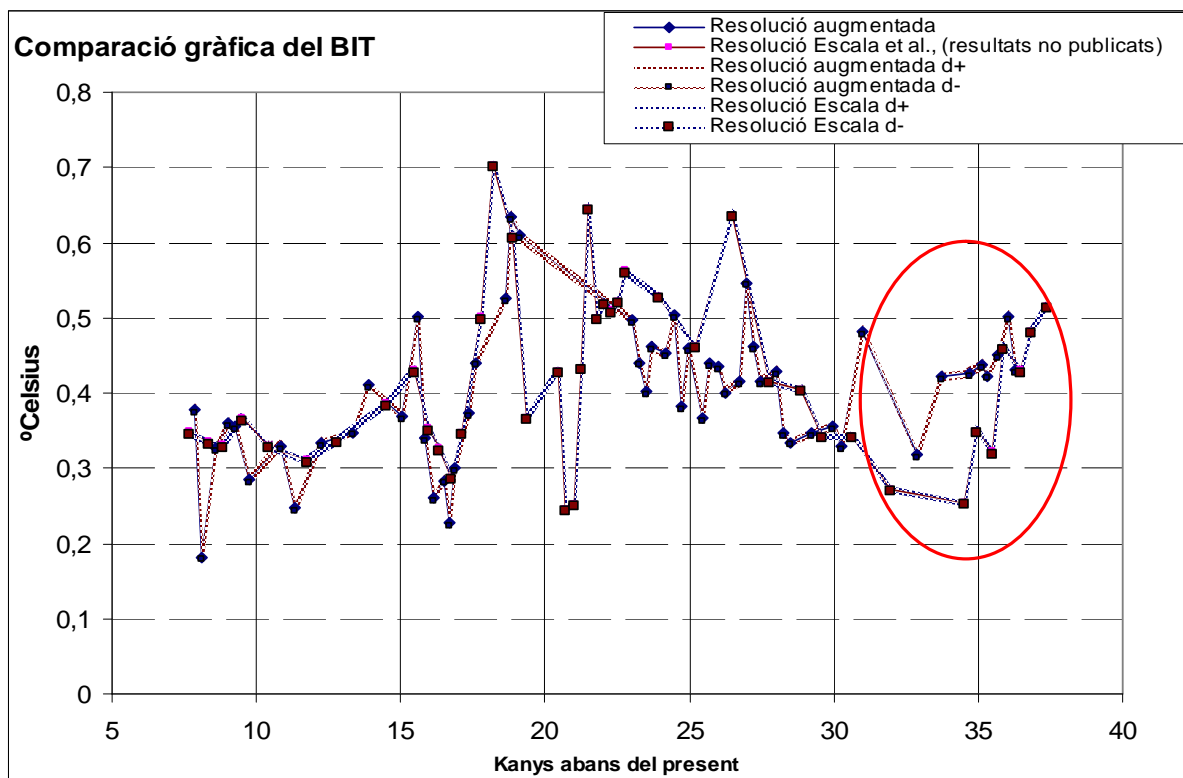


Figura 28: Comparació gràfica de l'índex d'aportació de matèria orgànica d'origen terrestre (BIT) del llac Baikal. En blau es representen els resultats de l'investigació present i en marró els obtinguts per Escala *et al.*, (resultats no publicats). En vermell es pot observar la zona en la qual podrien existir diferències significatives entre ambdós resultats. *Font: elaboració pròpia*

3.3.3.2 Inferència Estadística i Test d'Hipòtesi

Per tal d'avaluar numèricament si existeixen diferències estadísticament significatives entre l'interval que comparteixen els resultats de les mostres de sediments, aproximadament entre els 7 i els 37 Kanys A.P., i que es pretenen utilitzar en aquest estudi, corresponent-se a 54 mostres de resolució augmentada, realitzades en la present investigació, i a 41 mostres realitzades per Escala *et al.*, (resultats no publicats), s'ha procedit a realitzar el tractament estadístic d'aquestes dades.

Aquest tractament s'ha realitzat amb el programa informàtic *SPSS for Windows 15* i es pot dividir en 3 parts:

- 1) Càlcul dels estadístics descriptius de les dues mostres (annexes 8.3)
- 2) Comprovació de la normalitat de les dues mostres (annexes 8.3)
- 3) Prova T per a la comparació de les mitjanes de dues mostres independents (annexes 8.3)
- 4) Prova T a diferents resolucions d'edat, i que són, 5Kanyes, 10 Kanyes i 20 Kanyes (annexes 8.3)

- **Temperatura superficial de l'aigua (TEX₈₆)**

L'interval de confiança per la mitjana al 95% de les temperatures superficials de l'aigua obtingudes amb la proxy TEX₈₆ és [4.14, 4.95]°C per les mostres obtingudes en aquest estudi, mentre que per les obtingudes per Escala *et al.*, (resultats no publicats) és [5.23, 6.42]. Tal i com es pot veure, l'interval de confiança per les dades d'aquest estudi no es creua amb els obtinguts per Escala *et al.*, (res. n. p.), motiu pel qual es pot afirmar amb un 95% de confiança que la temperatura mitjana obtinguda en qualsevol dels dos anàlisis no estarà compresa en l'interval de l'altre, fet que és un indicatiu seriós de que, a nivell global, existeixen diferències estadísticament significatives entre els dos resultats.

Per a comprovar estrictament la hipòtesi que existeixen diferències estadísticament significatives entre ambdós mostres, s'ha de realitzar la prova T per a la comparació de mitjanes de dues mostres independents, com és el cas d'aquesta que es vol tractar. Abans, però, s'ha de demostrar que les dues mostres mostren normalitat, condició indispensable per a poder utilitzar aquest mètode estadístic. Un cop realitzat l'anàlisi de Kolmogorov-Simov, i d'haver representat gràficament els histogrames es pot afirmar que les dues mostres segueixen distribucions normals, tal i com es pot veure a la figura 29.

A continuació, s'ha procedit a realitzar la prova T al 95% de confiança, prenent tot l'interval comú de temps entre ambdós mostres, els resultats de la qual conclouen que existeixen diferències estadísticament significatives entre les dues mostres, de manera que es pot afirmar que no es comporten de manera similar, és a dir, que els resultats difereixen entre els obtinguts per Escala *et al.*, (r.n.p.) i els del present estudi, ja que s'ha trobat una significació bilateral molt petita, 0.00041, valor 120 cops més petit que la significació al 95% de confiança, 0.05. A més, s'ha trobat que la diferència mitjana de les mostres d'aquesta investigació és -1.3°C de manera que les mostres obtingudes per

Escala *et al.*, es troben 1.3°C per sobre de mitjana que les mostres d'aquest estudi.

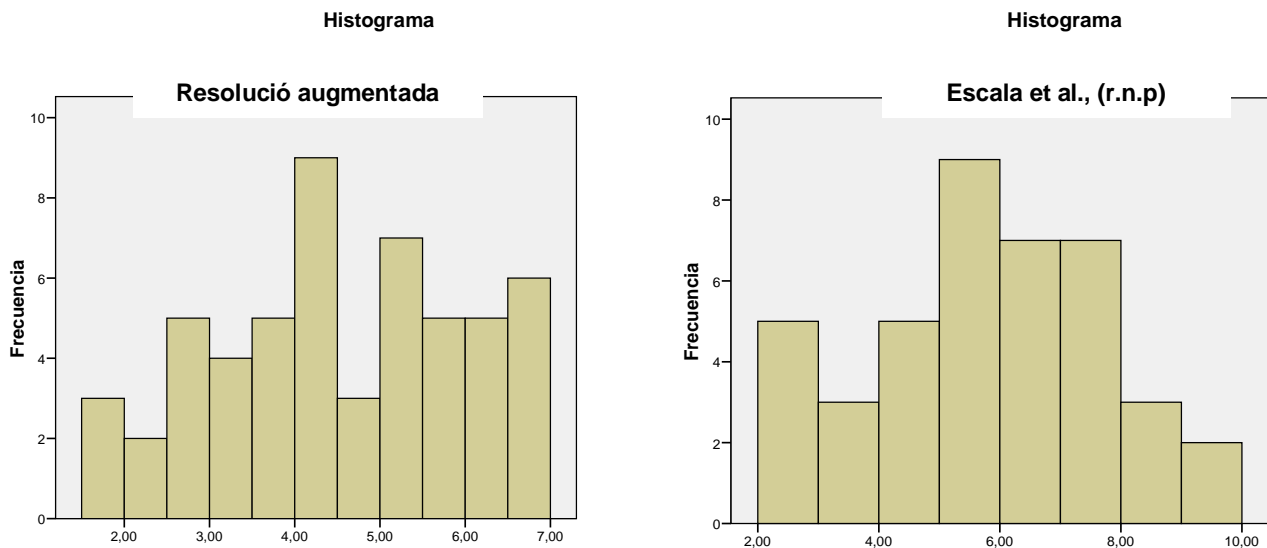


Figura 29:: Histogrames de la temperatura superficial de l'aigua (LST) de les dues mostres tractades en la investigació present i en les quals es pot veure que segueixen una distribució normal, afirmació recolzada, a més, per l'anàlisi Kolmogorov-Simov (annexes 8.3). *Font: elaboració pròpia*

Finalment s'ha procedit a realitzar la prova T però agafant diferents intervals d'edat per tal de trobar un nivell de resolució a partir del qual no es donessin aquestes diferències. No ha estat possible la segmentació de les mostres cada 1000 anys, perquè hi havia intervals que només tenien una mostra, motiu pel qual no es podia fer la prova T per aquell interval, de manera que s'ha optat per començar seleccionant els intervals d'edat cada 5 Kanys. Els resultats obtinguts conclouen que a aquesta resolució es produeixen diferències estadísticament significatives durant els dos intervals de temps compresos entre els 7 i els 17 Kanys A.P., aproximadament, intervals que presenten una diferència mitjana de -1.1 i -2.1°C, fet que indica que l'interval on hi ha més diferència entre mitjanes és el compres entre els 12 i els 17 Kanys A.P. Per a la resta dels intervals, abraçant el lapse de temps d'entre els 17 i els 37 Kanys A.P., es pot concloure que no es produeixen diferències estadísticament significatives.

Després de realitzar la prova T per cada interval de 10 Kanys, es pot afirmar que s'observen diferències estadísticament significatives entre aproximadament els primers 20.000 anys, és a dir, des dels 0 al 20 Kanys A.P. La diferència mitjana observada en aquests dos intervals, dels 0 als 10 Kanys A.P, i dels 10

als 20 Kanys A.P., és -1.25 i 1.8°C respectivament. A partir de llavors, no s'observen diferències estadísticament significatives durant el període de temps comprés entre els 20 i els 40 Kanys A.P., aproximadament.

Finalment, si es prenen intervals de temps cada 20 Kanys, es pot concloure que durant el període comprés entre els 7 i els 27 Kanys A.P., existeixen diferències estadísticament significatives, essent la diferència mitjana calculada de -1.44°C . A partir d'aquest moment les diferències entre ambdues mostres no són estadísticament significatives.

- **Temperatura de l'aire (MAAT)**

L'interval de confiança per la mitjana al 95% de les temperatures de l'aire del llac Baikal obtinguts mitjançant els índex CBT i MBT és $[-4.3, -4.92]^{\circ}\text{C}$ per les mostres obtingudes en aquest estudi, mentre que per les obtingudes per Escala *et al.*, (resultats no publicats) és $[-5.3, -5.9]$. Tal i com es pot veure, l'interval de confiança per les dades d'aquest estudi no es creua amb els obtinguts per Escala *et al.*, (res. n. p.), motiu pel qual es pot afirmar amb un 95% de confiança que la temperatura mitjana obtinguda en qualsevol dels dos anàlisis no estarà compresa en l'interval de l'altre, fet que és un indicatiu seriós de que existeixen diferències estadísticament significatives a nivell global entre els dos resultats.

Per a comprovar estrictament la hipòtesi plantejada, que existeixen diferències estadísticament significatives entre ambdós mostres, s'ha de realitzar la prova T per a la comparació de mitjanes de dues mostres independents, com és el cas d'aquesta que es vol tractar. Abans, però, s'ha de demostrar que les dues mostres mostren normalitat, condició indispensable per a poder utilitzar aquest mètode estadístic. Un cop realitzat l'anàlisi de Kolmogorov-Simnov, i d'haver representat gràficament els histogrames es pot afirmar que les dues mostres segueixen distribucions normals, tal i com es pot veure a la figura 30.

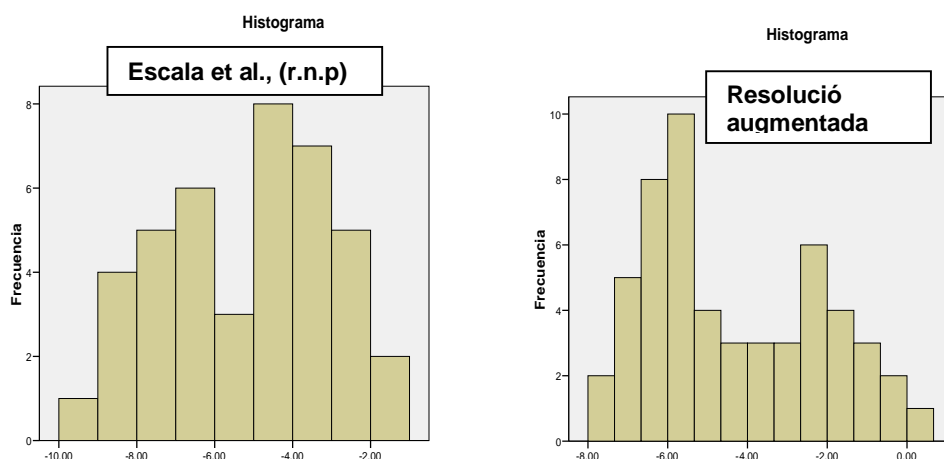


Figura 30: Histogrames de la temperatura superficial de l'aigua (LST) de les dues mostres tractades en la investigació present i en les quals es pot veure que segueixen una distribució normal, afirmació recolzada, a més, per l'anàlisi Kolgomorov-Simnov (annexes 8.3). *Font: elaboració pròpia*

A continuació, s'ha procedit a realitzar la prova T al 95% de confiança, prenent tot l'interval comú de temps entre ambdós mostres, els resultats de la qual conclouen que existeixen diferències estadísticament significatives entre les dues mostres, de manera que es pot afirmar que no es comporten de manera similar, és a dir, que els resultats difereixen entre els obtinguts per Escala *et al.*, (r.n.p.) i els del present estudi, ja que la significació bilateral obtinguda és 0,039, menor doncs que 0.05. A més, s'ha trobat que la diferència mitjana de les mostres d'aquesta investigació és 0.9°C, de manera que les mostres de resolució augmentada es troben 0.9°C per sobre que les obtingudes per Escala *et al.*, (r.n.p.).

Finalment s'ha procedit a realitzar la prova T però agafant diferents intervals d'edat per tal de trobar un nivell de resolució a partir del qual no es donessin aquestes diferències. No ha estat possible la segmentació de les mostres cada 1000 anys, perquè hi havia intervals que només tenien una mostra, motiu pel qual no es podia fer la prova T per aquell interval, de manera que s'ha optat per començar seleccionant els intervals d'edat cada 5 Kanys. Els resultats obtinguts conclouen que a aquesta resolució es produeixen diferències estadísticament significatives en el valor de la temperatura de l'aire durant dos intervals de temps compresos entre els 7 i els 12 Kanys A.P., aproximadament., i els 22 i 27 Kanys A.P. L'interval de temps comprés entre els 12 i els 17 Kanys A.P., té una significació bilateral de 0.059, valor que està

molt poc per sobre de 0.05, i per tant suggereix que les diferències en aquest interval, sinó bé estadísticament significatives, estan just a la frontera entre significatives i no significatives, i per tant aquest interval s'ha de tractar amb molta cautela també. La mitjana de la diferència que s'ha observat en els dos intervals en els quals les diferències sí que són estadísticament significatives són 1.4 i 1.6°C respectivament, de manera que en aquests períodes, els resultats obtinguts en aquesta investigació es troben tots aproximadament 1.5°C per sobre que els d'Escala *et al.*, (r.n.p.). Pel que fa al interval que està just a la frontera, la diferència mitjana entre ambdós mostres és 1.0°C.

Després de realitzar la prova T per cada interval de 10 Kanys, es pot afirmar que s'observen diferències estadísticament significatives durant els tres primers intervals de temps, 30.000 anys, és a dir, des dels 0 al 30 Kanys A.P. La diferència mitjana observada en aquests tres intervals, dels 0 als 10 Kanys, dels 10 als 20 Kanys i dels 20 als 30 Kanys A.P., és 1.35, 1.50 i 1.00 respectivament. Durant l'últim interval no s'observen diferències estadísticament significatives.

Finalment, si es prenen intervals de temps cada 20 Kanys, es pot concloure que durant el període comprés entre els 7 i els 27 Kanys A.P., existeixen diferències estadísticament significatives, essent la diferència mitjana calculada de 1.25°C. A partir d'aquest moment les diferències entre ambdues mostres no són estadísticament significatives.

- **Índex d'aportació de matèria orgànica d'origen terrestre (BIT)**

L'interval de confiança per la mitjana al 95% referent a l'índex d'aportació de matèria orgànica terrestres (BIT) del llac Baikal és [0.374, 0.423] per les mostres obtingudes en aquest estudi, mentre que per les obtingudes per Escala *et al.*, (resultats no publicats) és [0.378, 0.450]. Tal i com es pot veure, l'interval de confiança de la mostra analitzada en aquest estudi es troba plenament immers en l'interval de l'obtingut per Escala *et al.*, (r.n.p.), motiu pel qual es pot afirmar amb un 95% de confiança que la temperatura mitjana obtinguda en qualsevol dels dos anàlisis estarà compresa en l'interval de l'altre, fet que és un indicatiu seriós de que no existeixen diferències estadísticament significatives a nivell global entre els dos resultats.

Per a comprovar estrictament la hipòtesi plantejada, que existeixen no diferències estadísticament significatives entre ambdós mostres, s'ha de realitzar la prova T per a la comparació de mitjanes de dues mostres independents, com és el cas d'aquestes que es vol tractar. Abans, però, s'ha de demostrar que les dues mostres mostren normalitat, condició indispensable per a poder utilitzar aquest mètode estadístic. Un cop realitzat l'anàlisi de Kolgomorov-Simov, i d'haver representat gràficament els histogrames es pot afirmar que les dues mostres segueixen distribucions normals, tal i com es pot veure a la figura 31.

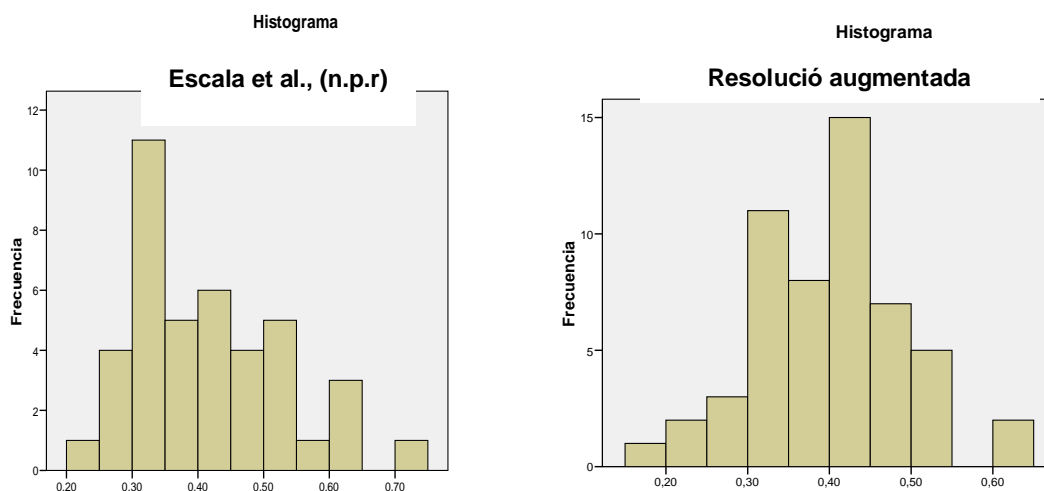


Figura 31:: Histogrames de la temperatura superficial de l'aigua (LST) de les dues mostres tractades en la investigació present i en les quals es pot veure que segueixen una distribució normal, afirmació recolzada, a més, per l'anàlisi Kolgomorov-Simov (annexes 8.3). Font: *elaboració pròpia*

A continuació, s'ha procedit a realitzar la prova T al 95% de confiança, prenent tot l'interval comú de temps entre ambdós mostres, els resultats de la qual conclouen que no existeixen diferències estadísticament significatives entre les dues mostres, de manera que es pot afirmar que es comporten de manera similar, és a dir, que els resultats no difereixen entre els obtinguts per Escala *et al.*, (r.n.p.) i els del present estudi, ja que la significació bilateral obtinguda és 0.452, major doncs que 0.05.

Finalment s'ha procedit a realitzar la prova T però agafant diferents intervals d'edat i no s'ha trobat cap resolució en que les diferències siguin estadísticament significatives.

3.4 Resultats Conjunts

Primerament es procedirà a la representació gràfica dels resultats de l'augment de la resolució per tal de facilitar la identificació dels dos lots de resultats d'ambdues investigacions i poder diferenciar entre ells posteriorment. Les figures 32a, 33a i 34a mostren l'augment de la resolució obtingut en la realització d'aquest projecte final de carrera i es corresponen a la reconstrucció de la temperatura superficial de l'aigua (LST), de l'aire (MAAT) i a l'índex d'aportació de matèria orgànica terrestre (BIT) de la conca Nord del llac Baikal obtingudes a partir de la integració dels resultats de les 54 mostres dels sediments realitzats en l'investigació present, els quals han estat objecte d'estudi en la part anterior dels resultats, a 80 mostres de sediments del llac Baikal del mateix testimoni realitzades per Escala *et al.*, (r.n.p.[resultats no publicats]). En aquestes gràfiques es pot veure, a banda de l'estimació total integrada dels valors de la LST, MAAT i BIT, representada per una línia de color negre, els resultats per als mateixos paràmetres de Escala *et al.*,(r.n.p), representats per cercles de color blau clar i també pels valors obtinguts en l'augment de la resolució del present estudi, notats a les gràfiques per quadrats vermells de mida lleugerament superior a la resta.

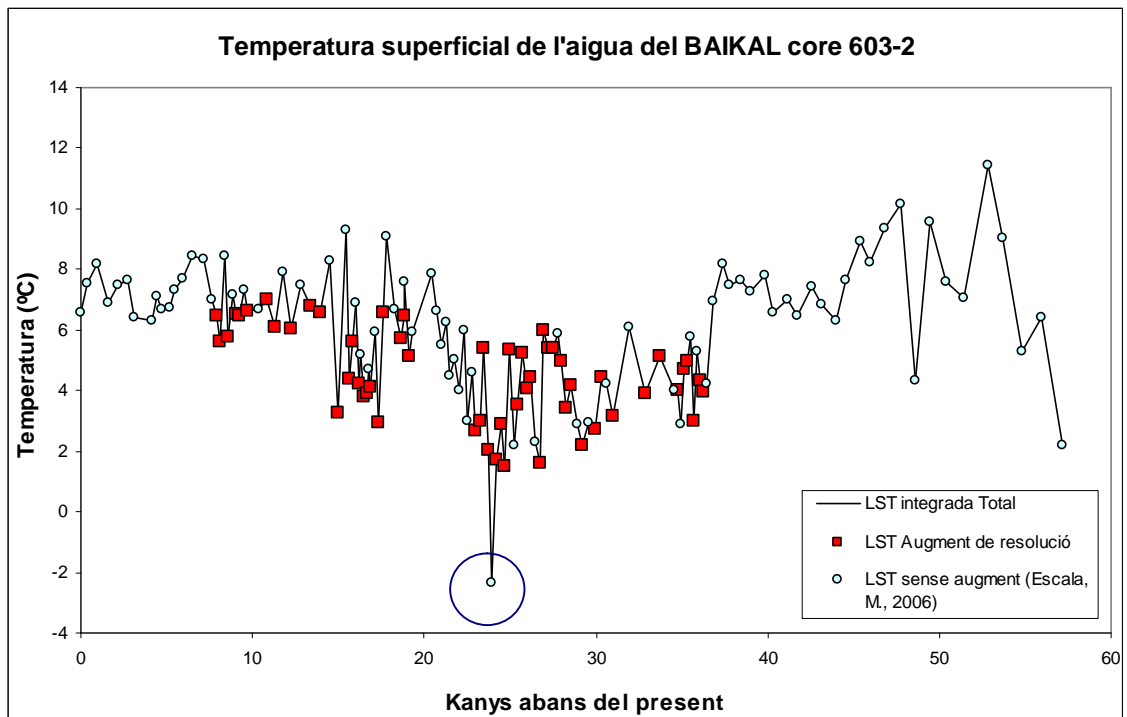


Figura 32 a Temperatura total de l'aigua del llac Baikal (LST) integrada. La línia de punts negre correspon a la reconstrucció total integrada de la temperatura. Els quadrats vermells representa els valors dels resultats de les mostres de l'augment de la resolució de la temperatura de l'aire, les quals són l'objecte d'estudi de la present investigació. Els punts de color blau clar, en canvi, representen el valor dels resultats de les mostres analitzades per Escala, M., 2006. El cercle de color blau fort representa un *outlier*. Font: elaboració pròpia

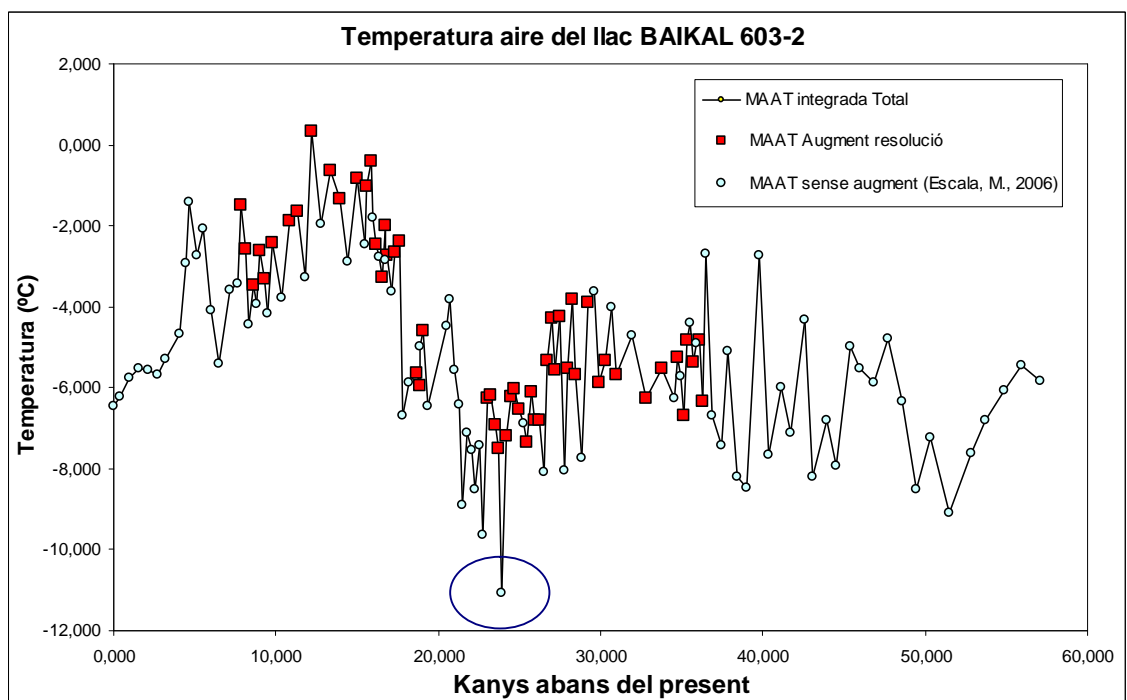


Figura 33 a Temperatura total de l'aire de la conca nord del llac Baikal (MAAT) integrada. La línia de punts negre correspon a la reconstrucció total integrada del MAAT. Els quadrats vermells representen els valors dels resultats de les mostres de l'augment de la resolució de la temperatura de l'aire les quals són objecte d'estudi de la present investigació. Els punts de color blau clar, en canvi, representen el valor dels resultats de les mostres analitzades per Escala, M., 2006. El cercle de color blau representa un *outlier*. Font: elaboració pròpia

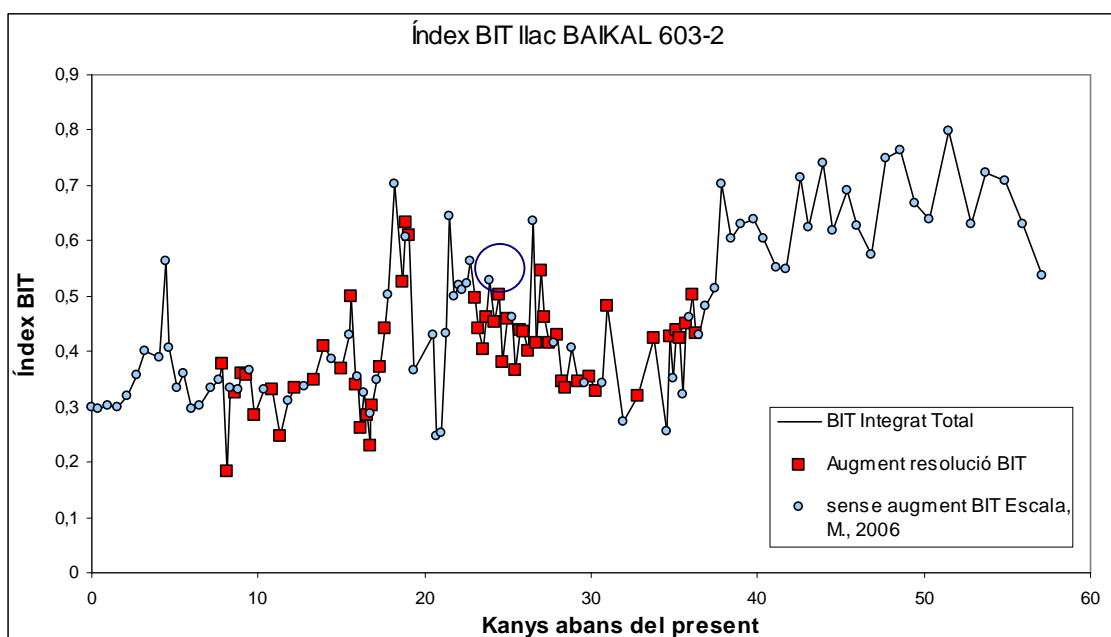


Figura 34 a Valor total de l'índex d'aportació de matèria orgànica terrestre BIT integrat. La línia de punts negre correspon a la reconstrucció total integrada del BIT. Els quadrats vermells representen els valors dels resultats de les mostres de l'augment de la resolució de la reconstrucció de l'índex BIT, objecte d'estudi de la present investigació. Els punts de color blau clar, en canvi, representen el valor dels resultats de les mostres analitzades per Escala, M., 2006. El cercle de color blau fort representa un *outlier*. Font: *elaboració pròpia*

3.4.1 Temperatura total superficial de l'aigua del Baikal integrada (LST)

La figura 33b mostra la reconstrucció de la temperatura de l'aigua (LST) de la conca Nord del llac Baikal durant el període de temps comprès entre els 57.1 i els 0 Kanyes A.P. amb la *proxy* MAAT que es calcula a partir dels índexs MBT i CBT, obtinguda mitjançant la integració dels resultats de l'anàlisi de 54 mostres de sediments procedents del testimoni CON-01-603-02 amb els resultats de l'anàlisi de les 80 mostres realitzats per Escala *et al.*, (r.n.p.) del mateix testimoni. En aquesta gràfica es pot veure, a banda de l'estimació de la temperatura de l'aigua corresponents a cada edat, una línia de tendència com a resultat de fer una mitjana mòbil cada tres punts, notada a la gràfica de color vermell, i la mitjana de la temperatura durant el període estimat, notada a la gràfica com una línia horitzontal de color negre, que pel que fa a les dades obtingudes amb la *proxy* TEX86 a la conca nord del Baikal és de 5.7°C, essent el valor de la desviació estàndard 0.49 associada al present estudi i 0.24 l'associada a Escala *et al.*, (r.n.p.). A més, s'han remarcat les tendències locals generals de la temperatura i els intervals de temps que les comprenen, representades per fletxes de color negre situades a la part superior del gràfic i per línies verticals discontinües respectivament.

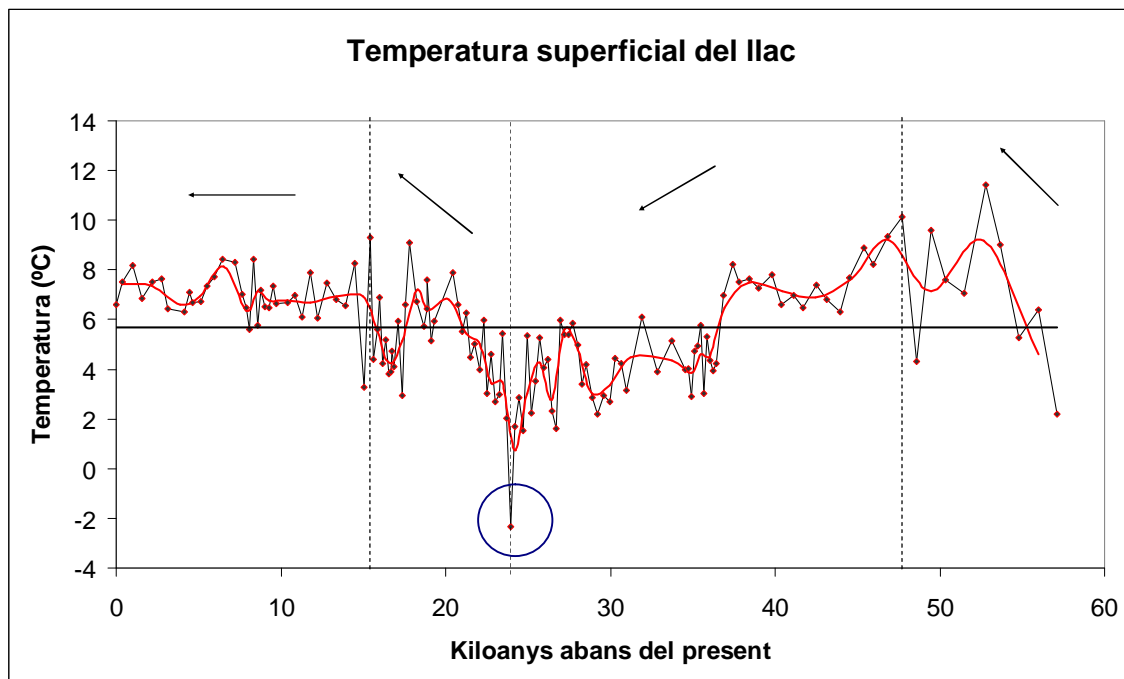


Figura 33 b Temperatura total de l'aigua del llac Baikal (LST) integrada. La línia de punts negra correspon a la reconstrucció de la temperatura. En vermell es representa la tendència de la temperatura de l'aigua. La línia horitzontal negra, en canvi, representa la mitjana global observada, i les línies discontinuïtes verticals divideixen la reconstrucció realitzada amb la *proxy* TEX₈₆ segons les tendències locals generals i els intervals de temps que les comprenen. El cercle de color blau fort representa un outlier. Font: elaboració pròpia

A la figura 33b es pot observar que durant el transcurs del període global 57.1 i els 0 Kanys A.P., hi ha una tendència a l'augment de la temperatura superficial de l'aigua del llac Baikal (LST), passant del valor inicial 2.2°C als 57.1 Kanys A.P al valor que marca la fi del període estudiat, 6.6 °C als 0 Kanys A.P., produint-se un augment de 4.4°C de rang. El màxim valor de la temperatura global es dona en els 52.8 Kanys A.P., i té un valor de 11.4 °C. El mínim global de temperatura té un valor d'1,5°C i correspon a l'edat de 24.7 Kanys A.P. Les màximes oscil·lacions positives que s'han trobat tenen un rang de 9.2°C i 8.5°C i es troben entre els 57.1 i els 52.8 Kanys A.P i els 24.7 i els 20.5 Kanys A.P. L'oscil·lació negativa més important que s'ha observat té 7.1°C de rang i es troba entre els 52.8 i els 42.6 Kanys A.P. Pel que fa a la distància observada entre punts adjacents, val a dir que s'ha trobat que la mitjana de Kanys té un valor de 426 anys, essent el màxim i el mínim de 1344 i 21 anys respectivament. Pel que fa a les oscil·lacions globals de la temperatura entre punts adjacents, la mitjana de les quals és d'1.5°C de rang, presenta el valor màxim de 6.0°C.

Aquest període, a més, es pot dividir en 4 subperíodes tenint en compte les tendències locals generals de la temperatura. En aquest sentit les diferents etapes que es volen distingir són les següents:

- Entre els 57.1 i els 47.7 Kanys abans de l'època actual, la temperatura mitjana és de 7.3 °C, 1.6°C superior a la mitjana global. Durant aquest 9.400 anys, es dona una tendència a l'augment de la temperatura, passant dels 2.2°C que marquen l'inici del període estudiat, i és el mínim local més important i el tercer global, als 10.1°C, segon màxim global més important. És un subperíode on es dona un augment important de les temperatures, de 7.9 °C de rang, i durant el qual es troben els dos màxims globals de la temperatura més importants, el primer dels quals és el màxim global més important, 11.42°C als 52.8 Kanys A.P., i l'altre és el punt que marca el final del subperíode, 10.1 °C, esmentat anteriorment. S'observen oscil·lacions internes de les temperatures, amb augments continuats, com el que es dona entre els 54.8 i els 52.8 Kanys abans de l'època actual, passant de 5.3 a 11.4°C, de 6.1 °C de rang en 2.000 anys. Així també es donen decreixements de la temperatura abruptes només però, entre punts adjacents, essent el més important del subperíode el que hi ha entre els 49.5 i els 48.6 Kanys abans de l'època actual, moment en el que es passa de 9.6 a 4.3 °C en tan sols 900 anys.

Respecte a la distància entre Kanys entre punts adjacents, s'ha de dir que aquest subperíode es caracteritza per intervals llargs d'anys entre els diferents punts estudiats, essent la mitjana de 941 anys, i el màxim i el mínim 1344 i 879 anys respectivament. Pel que fa a les oscil·lacions de la temperatura entre punts adjacents, la mitjana de les quals és 3.0°C, val a dir que el màxim valor que pren en el subperíode estudiat és 5.8°C.

- Entre els 47.7 i els 24.7 Kanys abans de l'època actual, la temperatura mitjana obtinguda és de 5.0°C, sensiblement inferior a la mitjana, 0.7°C. En aquests 23.800 anys, la tendència de la temperatura ha disminuït, passant del valor que marca l'inici del subperíode als 47.7 Kanys A.P., 10.1°C, a 1.5°C, mínim global més important, situat en el punt que senyala el final de l'etapa, 24.7 Kanys A.P., disminuint la temperatura un valor de rang de 8.5°C aproximadament. La disminució de la temperatura és continuada, interrompuda però per oscil·lacions suaus d'1.3 de rang mitjà, sobretot a l'inici del subperíode fins als 29.2 Kanys A.P., moment a partir del qual les oscil·lacions prenen un caràcter marcat, d'entre 3 i 4°C de rang, i produint-se un augment de la seva freqüència fins al final del subperíode.

El valor mig de la distància de Kanys entre punts adjacents és 432 anys, essent els valors màxims i mínims 948 i 191 anys. Les oscil·lacions de la temperatura entre punts adjacents, de valor mig 1.32°C , tenen en el valor màxim de 4.3°C , entre els 2 i els 26.7 Kanys A.P.

- Dels 24.7 als 14.4 Kiloanys A.P., es distingeix una tendència a l'augment de la temperatura passant del mínim global que marca l'inici del període, 1.5°C a $6.5^{\circ}\text{C}(+1.3^{\circ}\text{C})$, augmentant 5°C en 10000 anys. Val a dir, però, que el valor mitjà de les temperatures durant aquest període és 5.2°C , valor lleugerament inferior a la mitjana global de temperatura. En aquesta etapa es troba el tercer màxim global més alt, $9.3^{\circ}\text{C}(+2.1^{\circ}\text{C})$ als 15.4 Kiloanys A.P. Pel que fa als mínims de temperatura obtinguts durant aquest període, a banda del mínim global del període, 1.5°C , es troben tot un seguit de valors compresos entre els 2.3 i 3.3°C entre els 22 i els 20 Kanys A.P. Aquest és un període totalment caracteritzat per oscil·lacions de la temperatura de caràcter marcadament creixent fins als 20.5 Kiloanys A.P., fins que s'assoleix la temperatura de 7.9°C , produint-se un augment net de 10.2°C . A partir d'aquest moment, es comencen a donar oscil·lacions intenses de la temperatura, destacant les que es donen entre els 20.5 i els 17.8, els 17.8 i els 17.1 i els 15.4 i els 14.5 Kanys A.P., de 2.6 i 5°C de rang respectivament.

Respecte a la distància entre els Kiloanys entre els punts adjacents i pel que fa a aquest període, s'ha de dir que la mitjana de kiloanys entre punts adjacents té un valor de 270 anys, essent el màxim i el mínim 1133 i 21 anys, respectivament. Pel que fa a les oscil·lacions de la temperatura entre punts adjacents, la mitjana de les quals ha estat 2.0°C , s'ha trobat el valor màxim de 6.0°C .

- Dels 13.9 als 0 Kiloanys abans de l'època actual, la temperatura té tendència a l'estabilitat, passant del valor de temperatura inicial de $6.5^{\circ}\text{C}(+2.1^{\circ}\text{C})$ al valor final de $6.6^{\circ}\text{C}(+1.1^{\circ}\text{C})$, amb 0.1°C d'augment en 13.900 anys. La mitjana de les temperatures durant aquest període és 7.0°C , i s'assoleixen valors màxims de $8.4^{\circ}\text{C}(+1.1^{\circ}\text{C})$ als 1.6 Kiloanys abans de l'època actual, i mínims de $5.6^{\circ}\text{C}(+1.1^{\circ}\text{C})$ als 2.7 Kiloanys abans de l'època actual. S'ha de dir que durant aquest període les oscil·lacions de la temperatura són de rang inferior a 2°C però de freqüència elevada. No obstant, entre els 8.4 i 7.2 Kanys A,P es dona una oscil·lació de 3.5°C de rang. A més, entre els 6.4 i els 4.1 Kanys A.P es

dóna una disminució continuada de la temperatura, passant de $8.4(+1.1^{\circ}\text{C})$ a $6.3^{\circ}\text{C}(+1.1^{\circ}\text{C})$. A partir d'aquest moment hi ha un lleuger augment de la temperatura de 2°C de rang fins als 980 anys A.P per tornar a disminuir fins fins a assolir els 6.6°C al final del període. .

Pel que fa a la distància en Kiloanys entre punts adjacents, la mitjana d'aquest període és 438 anys, amb valors màxims i mínims de 957 i 229 anys respectivament. Les oscil·lacions de la temperatura entre punts adjacents tenen un valor mitjà de 0.9°C i un valors màxim 2.8.

3.4.2 Temperatura total de l'aire del llac Baikal integrada (MAAT)

La figura 34b mostra la reconstrucció de la temperatura mitjana anual de l'aire de la conca Nord del llac Baikal durant el període de temps comprés entre els 0 i els 57.1 *Kanys A.P.* amb la *proxy* MAAT que es calcula a partir dels índexs MBT i CBT, obtinguda mitjançant l'anàlisi de 54 mostres de sediments procedents del testimoni CON-01-603-02. En aquesta gràfica es pot veure, a banda de l'estimació de les temperatures en les diferents franges d'edat, una línia de tendència com a resultat de fer una mitjana cada tres punts, notada a la gràfica de color gris, i la mitjana de la temperatura durant el període estimat, notada a la gràfica com una línia horitzontal, que pel que fa a les dades obtingudes amb la *proxy* MAAT a la conca nord del llac Baikal és de -5.1°C .

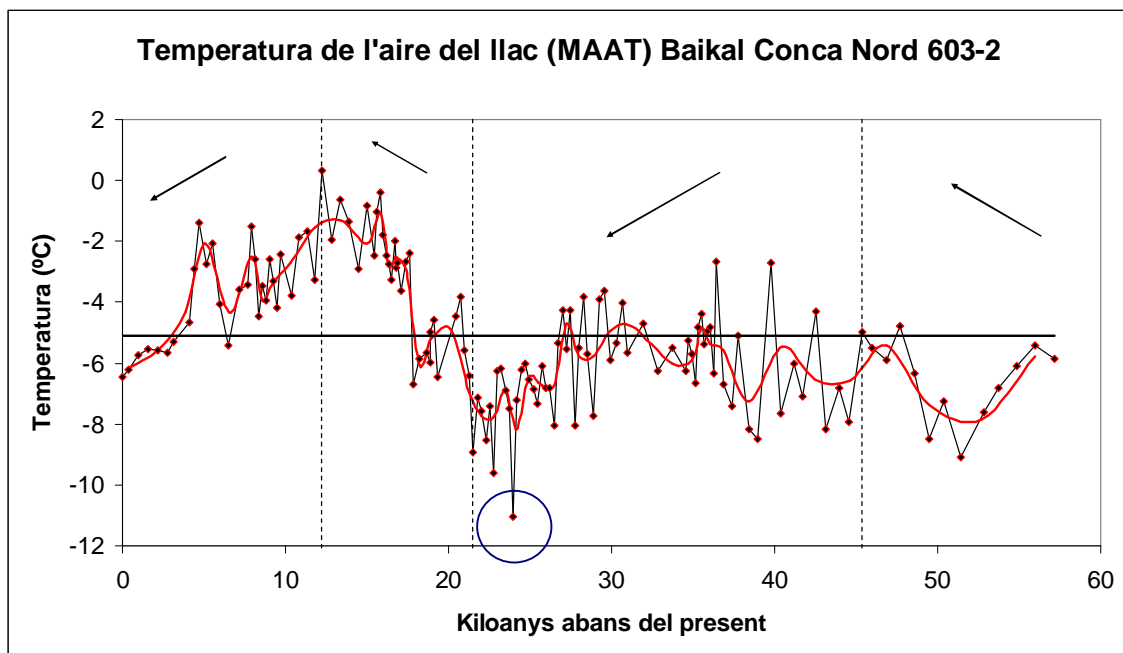


Figura 34 b Temperatura total de l'aire del llac Baikal (MAAT) integrada. La línia de punts negre correspon a la reconstrucció de la temperatura. En vermell es representa la tendència de la temperatura de l'aire. La línia horitzontal negra, en canvi, representa la mitjana global observada, i les línies discontinuïes verticals divideixen la reconstrucció realitzada amb la *proxy* MAAT segons les tendències locals generals i els intervals de temps que les comprenen. Font: elaboració pròpia

A la figura 34b es pot observar que durant el període global comprés entre els 57.1 i els 0 Kanys abans de l'època actual, és a dir, durant 57.100 anys, s'observa una lleu tendència a la disminució de la temperatura, canviant la temperatura de -5.8 als $-6,4^{\circ}\text{C}$ que es troben als 0 Kanys abans de l'època actual, produint-se una disminució neta de 0.6°C . El màxim global de temperatura es dona als 12.2 Kanys abans de l'època actual i té un valor de 0.3°C . Pel que fa al mínim global de temperatura, que té un valor de -9.6 , es troba als 22.7 Kanys abans de l'època actual. La mitjana de la distància en Kanys observada entre punts adjacents té un valor de 426 anys, essent el màxim i el mínim de 1344 i 21 anys respectivament. Pel que fa a les oscil·lacions globals de la temperatura, la mitjana trobada en valor absolut té un valor d' 1.4°C , essent el màxim de 5.8°C .

Aquest període global, però, es pot dividir en 5 subperíodes més si es fa un anàlisi més exhaustiu i puntual, donant unes tendències locals de la temperatura de l'aire en cada un dels diferents subperíodes. En aquest sentit, els subperíodes esmentats anteriorment són els següents:

- Entre els 57.1 i els 27.0 Kanys abans de l'època actual la temperatura mitjana local del període és de -5.8°C . Durant aquests 30.100 anys, es dona una tendència clara a l'augment de la temperatura, passant dels -5.8°C que marquen el començament del període, als $-4.2^{\circ}\text{C}(+1.6^{\circ}\text{C})$. En aquest període l'augment de la temperatura no és molt acusat, 1.6°C , i es poden observar els dos màxims locals de temperatura, -2.8 i -2.7°C , als 39.9 i 36.4 Kanys abans de l'època actual respectivament. Pel que fa al mínim local més important, s'observa que es troba als 51.4 Kanys abans de l'època actual i que té un valor de -9.1°C , essent el tercer mínim global més important del període. S'observen oscil·lacions molt importants de la temperatura i continuades durant tot el subperíode, amb un valor mitjà d' 1.7°C , i que té el seu màxim valor entre els 39.8 i 39.0 Kanys abans de l'època actual, on s'observa un decreixement de 5.8°C en 800 anys, passant de -2.7°C , màxim local de temperatura, a -8.5°C , segon mínim local més important de temperatura. Així mateix també es donen augments de la temperatura importants, essent el més destacat el que es dona entre els 49.5 i 47.7 Kanys abans de l'època actual, passant d'un valor de temperatura de -8.5°C a -4.8°C , produint-se una augment net de 3.7°C en 1.800 anys.

Respecte a la distància de Kanys entre punts adjacents, s'ha de remarcar que aquest subperíode es caracteritza per intervals llargs entre els punts estudiats, sobretot fins als 36.2 Kanys abans de l'època actual, moment a partir del qual els intervals disminueixen. La mitjana d'aquest subperíode és de 558 anys, essent el màxim i el mínim 1.344 anys, entre els 52.8 i els 51.4 Kanys abans de l'època actual i 191 anys, valor que es repeteix entre els 36.2 i els 34.5 Kanys abans de l'època actual.

- Dels 27.0 als 21.5 Kanys abans de l'època actual, la temperatura mitjana té un valor de -7.1°C . Durant aquests 5.500 anys, es veu una tendència a la disminució de la temperatura, passant del valor inicial -4.3°C al valor final de -8.9°C . La disminució neta de la temperatura és important, 4.6°C en 5.500 anys, i durant aquesta etapa s'observen els mínims globals més importants de tot el període estudiat, corresponent-se per ordre d'importància a $-9.6(+1.6^{\circ}\text{C})$ i -8.9°C , als 22.7 i 21.5 Kanys abans de l'època actual respectivament. Precisament aquests $-9.6(+1.6^{\circ}\text{C})$ als 22.7 Kanys abans de l'època actual marquen un punt d'inflexió en la tendència a davallar la temperatura, a partir del qual la tendència és a augmentar la temperatura però amb fortes oscil·lacions que fan que al final la temperatura es quedi amb el valor de -8.9°C finals, 2.1°C per sobre del mínim global. En aquesta etapa les oscil·lacions de la temperatura observades, malgrat que presents, tenen predominança per la tendència a la disminució de la temperatura, i és amb aquest caràcter que són importants, essent les més considerables les que es produeixen entre els 24.7 i els 22.7 Kanys abans de l'època actual, de disminució de la temperatura amb valor de 3°C en 800 anys, passant de $-6.0(+1.6^{\circ}\text{C})$ a $-9.6^{\circ}\text{C}(1.6^{\circ}\text{C})$ o entre els 27.0 i els 26.5 Kanys abans de l'època actual, quan es passa dels $-4.3^{\circ}\text{C}(+1.6^{\circ}\text{C})$ als $-8.0^{\circ}\text{C}(1.6^{\circ}\text{C})$, amb una disminució neta de 3.7°C en 500 anys. D'igual manera però amb menor nombre i intensitat es donen augments de la temperatura important, essent el més remarcable el que es produeix entre els 22.9 i els 23.2 Kanys abans de l'època actual, passant de -9.6°C a -6.1°C , amb un augment net de 3.5°C en 700 anys.

Respecte a la distància de Kanys entre punts adjacents, s'ha de dir que aquest subperíode es caracteritza per intervals de Kanys molt petits, d'alta resolució de temps, pel que es troba un valor mitjà de 248 anys, i un màxim i un mínim de 262 i 234 anys respectivament. Pel que fa a les oscil·lacions observades entre

punts adjacents, la mitjana de les quals és 1.3°C , s'ha de dir que s'ha trobar el valor màxim corresponent a 3.8°C , entre els 24.2 i els 22.9 Kanys abans de l'època actual.

- Entre els 21.5 i els 10.8 Kanys abans de l'època actual, la temperatura mitjana observada és de -3.4°C , valor 1.7°C per sobre de la temperatura mitjana global, -5.1°C . Durant aquest subperíode de 10.700 anys, la tendència de la temperatura ha estat a augmentar, passant dels -8.9°C que marquen la fi de l'etapa anterior i el començament d'aquesta, als $-1.7^{\circ}\text{C}(+1.4^{\circ}\text{C})$. En aquesta etapa l'augment de la temperatura és intens i continuat, sobretot a partir dels 17.2 Kanys abans de l'època actual, moment a partir del qual tots els valors de la temperatura són més alts que els obtinguts en els altres subperíodes, i on s'assoleixen els dos màxims globals més importants, $0.3^{\circ}\text{C}(+1.4^{\circ}\text{C})$ i 0.4°C , als 12.2 i 15.8 Kanys abans de l'època actual. Els augments més importants de la temperatura es donen en dos temps, el primer des del moment inicial de l'etapa fins als 20.7 Kanys abans de l'època actual, on es passa de -8.9°C a -3.8°C , 5.1°C d'augment net en 800 anys, i el segon a partir dels 17.2 als 12.2 Kanys abans de l'època actual, on es passa de -6.7 a $0.3^{\circ}\text{C}(+1.4^{\circ}\text{C})$, $7^{\circ}\text{C}(5.6^{\circ}\text{C})$ d'augment net en 5000 anys.

Respecte a la distància en Kanys entre punts adjacents convé mencionar que aquest subperíode es caracteritza per intervals de Kanys petits, essent la mitjana de 317 anys, amb un valor màxim i mínim de 1.133 i 21 anys respectivament. Pel que fa a les oscil·lacions de la temperatura de l'aire entre punts adjacents, la mitjana de les quals és 1.3°C , val a dir que es dona un valor màxim de 4.3°C entre el 17.8 i el 17.6 Kanys abans de l'època actual i mínim de 0.2, valor 2.5 cops més petit que la nostra precisió.

-Dels 10.8 als 4.7 Kanys abans de l'època actual, la temperatura mitjana és de -3.1°C . Durant aquests 3.300 anys, s'ha donat una tendència a l'estabilització de la temperatura, ja que s'ha passat dels $-1.7^{\circ}\text{C}(+1.4^{\circ}\text{C})$ de l'inici del subperíode als -1.4°C que marquen la fi del subperíode, donant-se un augment lleuger de 0.3 en 3.300 anys o bé una disminució de rang aproximat d' 1°C si es té en compte la diferència mitjana entre els intervals. No s'observen màxims globals de la temperatura encara que els -1.4°C que marquen el fi del període, als 6.7 Kanys abans de l'època actual, és el màxim local de temperatura de l'aire més important, juntament amb -1.5°C als 7.9 Kanys abans de l'època

actual. Pel que fa als mínims de temperatura de l'aire, s'observa que als 6.5 Kanys abans de l'època actual es donen -5.4°C , primer valor des dels 17.2 Kanys abans de l'època actual que és inferior a la mitjana global de temperatura. És una etapa d'oscil·lacions intenses de temperatura compreses entre un rang de variació no superior als 3.9°C ni inferiors als 0.5°C , valors lleugerament per sobre que la precisió obtinguda estadísticament.

Respecte a la distància de Kanys entre punts adjacents, convé destacar que aquest subperíode es caracteritza per intervals petits de Kanys entre els punts estudiats, essent la mitjana de 369 anys, i el màxim i el mínim de 724 i 230 anys respectivament. Pel que fa a les oscil·lacions de la temperatura de l'aire entre punts adjacents, la mitjana de les quals és 1.20°C , s'ha de dir que el valor màxim trobat correspon a 2.0°C , entre 6 i 5.5 Kanys abans de l'època actual.

-Entre els 4.7 i els 0 Kanys abans de l'època actual, la temperatura mitjana és de -4.9°C . Durant aquests 4.700 anys es dona una tendència a la disminució de la temperatura, passant dels -1.4°C que marquen l'inici del subperíode fins els -6.4°C , donant-se una disminució neta de 5°C en l'interval de temps anteriorment esmentat. Val a dir que no s'observen oscil·lacions de la temperatura de cap tipus, i que la tendència a la disminució és continua i intensa, només exceptuant una període d'augment lleu de la temperatura que es dona entre els 2.7 o 1.6 Kanys abans de l'època actual, i que es passa de -5.7 a $-5,2$ en 1100 anys, moment però a partir del qual les temperatures tornen a tenir la tendència a la disminució fins a arribar al mínim local de temperatura de l'aire, -6.4°C .

Respecte a la distància en Kanys entre punts adjacents, s'ha de dir que aquest subperíode es caracteritza per intervals relativament intermitjos, amb una valor de mitjana de 515 anys, i màxim i mínim 957 i 212 anys respectivament. Pel que fa a les oscil·lacions de la temperatura de l'aire entre punts adjacents, la mitjana de les quals és 0.7°C , val a dir que pren com a valor màxim 1.7°C entre 4.4 i 4.1 Kanys abans de l'època actual.

3.4.3 Índex BIT total del llac Baikal integrat

La figura 35b mostra el càlcul de l'índex BIT la conca Nord del llac Baikal durant el període de temps comprés entre els 57.1 els 0 Kanys abans de l'època actual, obtingut mitjançant l'anàlisi conjunt mostres de sediments procedents del testimoni CON-01-

603-02. En aquesta gràfica es pot veure, a banda de l'estimació del valor del BIT per cada franja d'edat, una línia de tendència com a resultat de fer una mitjana cada tres punts, notada a la gràfica de color gris, i la mitjana de l'índex BIT durant el període estimat, notada a la gràfica com una línia horitzontal, que pel que fa a les dades obtingudes a la conca nord del Baikal és de 0.44.

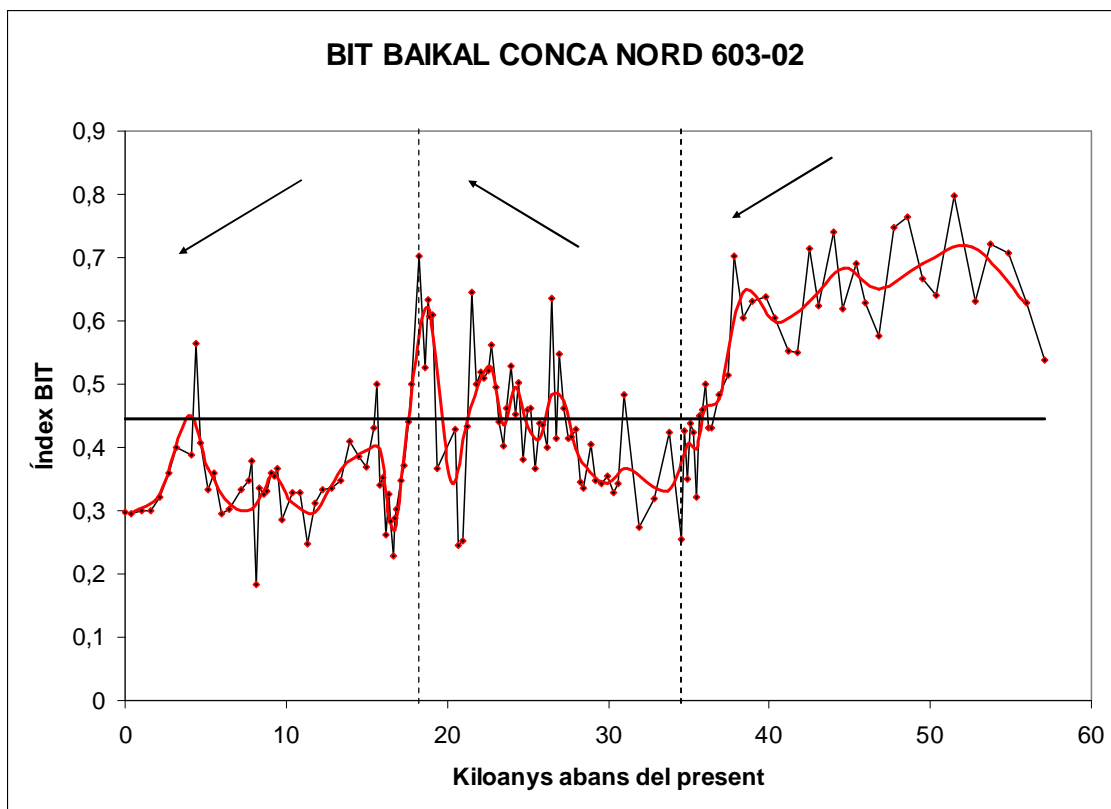


Figura 35 b Valor total de l'índex BIT d'aportació de matèria orgànica terrestre integrat. La línia de punts negre correspon a la reconstrucció del BIT. En vermell es representa la tendència de l'índex BIT. La línia horitzontal negra, en canvi, representa la mitjana global observada, i les línies discontinues verticals divideixen la reconstrucció realitzada segons les tendències locals generals i els intervals de temps que les comprenen. *Font: elaboració pròpia*

A la figura 35b es pot apreciar que durant el transcurs del període global entre els 57.1 i els 0 Kanys abans de l'època actual, s'observa una tendència a la disminució de l'índex BIT, passant del valor 0.53 que marca el començament del període estudiat a 0.29 en els 0 Kanys abans de l'època actual, produint-se una disminució neta de 0.24 en el valor de l'índex BIT en 57.100 anys. El valor màxim del BIT trobat correspon als 51.4 Kanys abans de l'època actual, 0.79. El mínim té un valor de 0.18, i s'ha trobat als 8.1 Kanys abans de l'època actual. Pel que fa a la distància observada entre punts adjacents, val a dir que s'ha trobat que la mitjana de Kanys té un valor de 426 anys, essent el màxim i el mínim de 1344 i 210 anys respectivament. Les oscil·lacions a nivell global de l'índex BIT tenen com a valor mitjà 0.07, presentant-se el valors màxims corresponent a 0,24.

Aquest període, però, es pot dividir en tres subperíodes més amb l'intenció de realitzar un anàlisi més detallat i exhaustiu segons les tendències locals de l'índex BIT durant el transcurs del període de temps estudiat. En aquest sentit, les etapes esmentades anteriorment es corresponen a les següents que es mostren a continuació:

- Entre els 57.1 i els 34.5 *Kanys* abans de l'època actual, el valor mig de l'índex BIT observat pren un valor de 0.57, considerablement per sobre de la mitjana global. Durant aquests 22.600 anys l'índex BIT presenta una tendència a la disminució, passant del valor inicial de 0.53 als 57.1 *Kanys A.P.*, a 0.25, valor que marca la fi del subperíode i quart mínim global més important. La disminució observada pel que fa a l'índex BIT és important, i correspon al 50% aproximadament en relació al valor inicial. Durant aquesta etapa es troba el màxim valor global de BIT, que correspon a 0.79 als 51.4 *Kanys A.P.*, S'observen oscil·lacions del valor BIT de rang no superior a 0.2, que es mantenen fins als 37.1, moment a partir del qual es dona un decreixement abrupte i es passa del valor de BIT 0.7 fins al valor final d'etapa 0.25 de manera continuada a excepció de petits augments del BIT no superiors a 0.05. La disminució del BIT observat correspon a 0.45 en 2.600 anys.

Respecte a la distància en *Kanys A.P.*, entre punts adjacents, convé destacar que aquesta etapa presenta intervals de *Kanys A.P.*, relativament llargs, sobretot fins als 37.4 *Kanys A.P.*, presentant amb un valor mitjà de 610 anys, i un valor màxim i mínim igual a 1.344 i 191 anys. Pel que fa a les oscil·lacions en el valor del BIT entre punts adjacents, la mitjana dels quals és 0.07, val a dir que el valor màxim trobat és 0.19.

- Dels 34.5 als 18.2 *Kanys A.P.*, el valor mitjà del BIT correspon a 0.44, donant-se una tendència a l'augment del BIT durant aquests 16.300 anys, ja que s'ha passat del valor 0.25 en el començament del subperíode a 0.70, mínim local més important i d'importància considerable a nivell global. En aquesta etapa es poden trobar dos valors alts de BIT que precedeixen al màxim local, 0.63 i 0.64, als 26.5 i 21.5 *Kanys A.P.* respectivament. Per altra banda també es troba el tercer mínim global més important que es correspon a 0.26 als 20.7 *Kanys A.P.*. Pel que fa a les oscil·lacions internes en el valor del BIT, importants i continuades durant el transcurs del subperíode, convé remarcar la que es produeix entre els 21.5 i 20.7 *Kanys A.P.*, on el valor del BIT passa de 0.6 a 0.3

en 800 anys i la que es produeix entre els 207 i els 18.2 *Kanys A.P.*, on es passa de 0.3 a 0.7 en 2.500 anys.

Respecte a la distància en *Kanys A.P.*, entre punts adjacents, convé mencionar que el valor mitjà que s'ha trobat correspon al valor de 329 anys, tenint com a màxims i mínim 948 i 210 anys respectivament. Pel que fa a les oscil·lacions del valor del BIT entre punts adjacents, la mitjana de les quals és 0.08, val a dir que el valor màxim correspon a 0,24.

- Entre els 18,2 i els 0 *Kanys A.P.*, el valor mitjà del BIT correspon a 0.39, valor inferior a la mitjana global, 0.44. La tendència del BIT ha estat a disminuir, passant-se del valor inicial de l'etapa 0.7 al valor final del període global estudiat, 0.30, que correspon a una disminució del valor del BIT de 0.4 en 18.200 anys. En aquesta etapa destaquen dos màxims en el valor del BIT, 0.5 i 0.56 als 15.6 i 4.4 *Kanys A.P.*, respectivament. Pel que fa als valors mínims observats, destaca que en aquest subperíode estan localitzats els tres mínims globals del valor del BIT més importants, 0.22, 0.24 i 0.18, als 16.7, 11.3 i 81 *Kanys A.P.*, respectivament. No s'observen oscil·lacions internes de la temperatura considerables, exceptuant breus episodis de creixement en el valor del BIT, el més important de 0.33 a 0.56 entre els 5.1 i els 4.4 *Kanys A.P.*, i també de decreixement en el valor del BIT, destacant de 0.36 a 0.18, mínim global més important, entre els 9.5 i els 8.1 *Kanys A.P.*

Respecte a la distància en *Kanys A.P.* entre punts adjacents, convé mencionar que en aquesta etapa els intervals de *Kanys A.P.* entre punts adjacents són petits, essent el valor mitjà igual de 373 anys, i el màxim i el mínim 957 i 54 anys respectivament. Pel que fa a les oscil·lacions del valor del BIT entre punts adjacents, la mitjana dels quals és 0.05, el seu valor màxim és 0.2.

4. DISCUSSIÓ DE RESULTATS

4.1 Discussió de l'anàlisi de la qualitat i la fiabilitat de les dades

En primer lloc s'ha de dir que s'ha identificat un *outlier* pertanyent a les mostres d'Escla *et al.*, (r.n.p) que no s'ha tingut en compte ni a l'hora de descriure els resultats, ni en la discussió ni en el tractament estadístic. La identificació d'aquest *outlier* només ha estat possible en la reconstrucció de la temperatura de l'aigua del llac Baikal, ja que s'ha observat una temperatura de gairebé -2.5°C , mesura que no és possible d'assolir-se a l'aigua. S'ha de comentar també que s'ha procedit a eliminar la temperatura amb la seva edat respectiva, però s'ha volgut incloure en les gràfiques dels resultats per a possibilitar la discussió.

En segon lloc, es vol discutir sobre quin tipus d'error s'ha pogut cometre o esdevenir durant el procés analític que ha provocat que les diferències entre ambdós mostres siguin estadísticament significatives pel que fa a la LST i el MAAT.

Primerament, si es pensa que s'ha produït un error sistemàtic, és clar que podria influir en que les diferències fossin estadísticament significatives. Ara bé, gràficament, així com en la prova T per resolucions, cada 5, 10 i 20 Kanys, es diferencien zones on es fan patents les diferències i zones en les que no. Això d'entrada ja dificulta que es catalogui sistemàticament i es tracti com un error sistemàtic. Aquests tipus d'errors es manifesten durant tot el procés analític i tenen influència en tota la mostra, de manera que ja no es habitual que en unes zones es vegin afectades i altres no. És a dir, si es tractés d'un error sistemàtic tindria que haver-hi una resolució a partir de la qual en tots els intervals existissin diferències significatives, no anar-se alternant. Un altre aspecte a tenir en compte és el fet que aquest fenomen es produeixi preferentment a la primera meitat del l'interval global estudiat, és a dir, del 7 al 27 Kanys A.P. Durant aquest interval s'observa per la LST que tots els valors estan per sota d' 1.3°C , en canvi pel MAAT, estan per sobre 0.9°C . Ara bé, a partir d'aproximadament els 20.000 anys, els resultats de les dues mostres s'entrecreuen, suggerint que no es pot tractar d'un error sistemàtic ja que si així fos hauria de ser unidireccional (Skoog *et al.*, 1997) Ara bé, a banda de petits intervals on s'entrecreuen les dues mostres, si que s'aprecia una tendència considerablement contínua a que els resultats d'Escla *et al.*, (r.n.p.) estiguin sempre per sobre, i no es dona cap cas en que la situació es capgiri, exceptuant els casos en que la diferència entre resolucions és tan gran que el numero de mostres d'Escla *et al.*, (r.n.p.) és reduïda en comparació al del present estudi, motiu pel qual no es pot tenir en compte perquè aquesta mateixa diferència en les resolucions pot ser la que provoqui les diferències. De manera similar passa quan la diferència de

resolució és major en el cas d'Escala *et al.*, (r.n.p.), com és l'interval que compren els 20 Kanyes. En aquests dos casos, les diferències podrien atribuir-se a

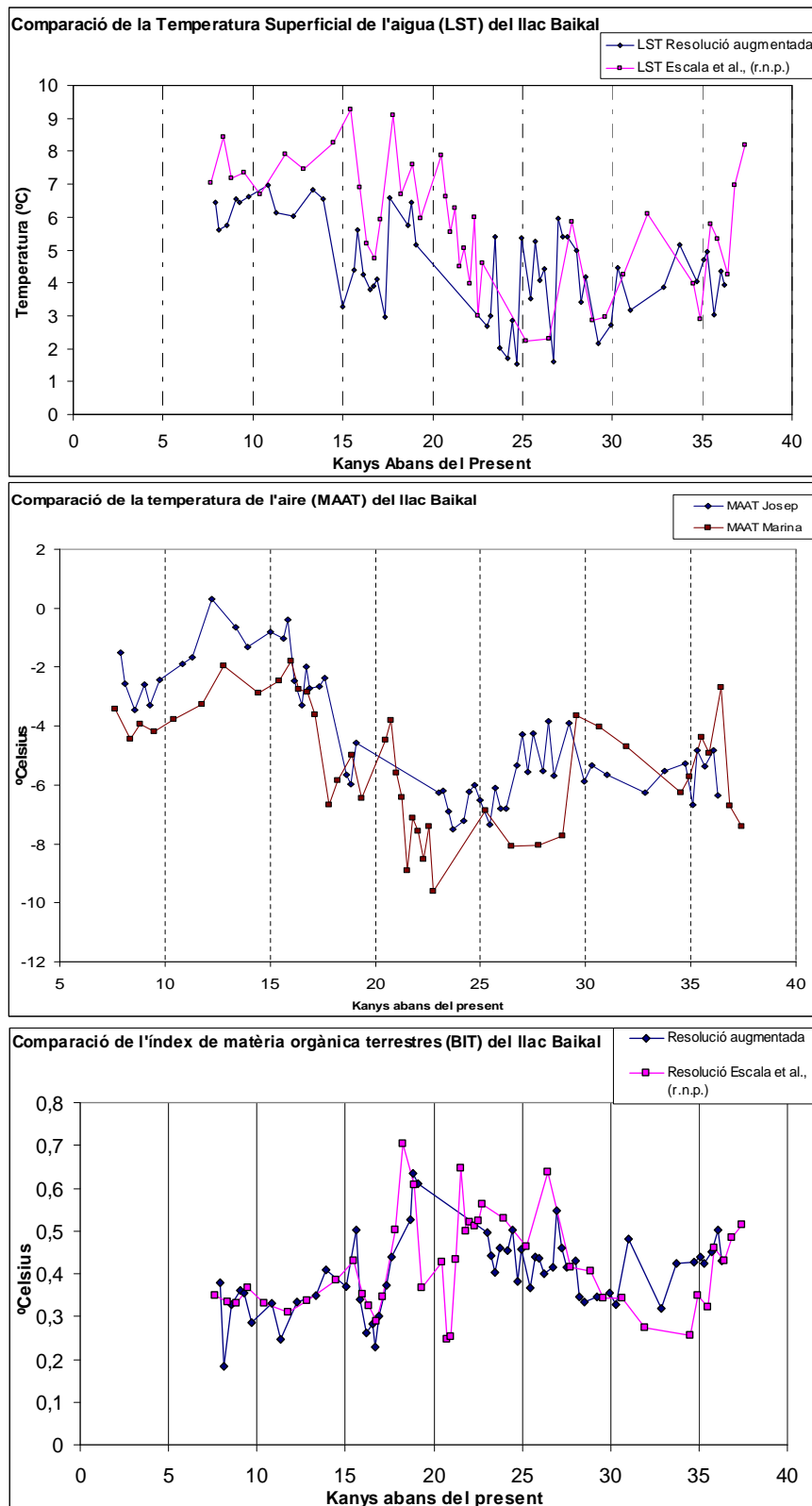


Figura 36: Comparació de les tres reconstruccions realitzades en aquest estudi amb les dutes a terme per Escala *et al.*, (r.n.p.). *Font: elaboració pròpia*

una diferència en la resolució, és a dir, que si hi hagués un punt entremig entre el buit que existeix, podria que la tendència de les temperatures fos diferent.

Poden haver-hi diferents explicacions al fet de que les diferències siguin estadísticament significatives. Una fa referència al procés d'anàlisi amb l'HPLC/MS-APCI, ja que durant aquest no es va observar el regioisòmer del Crenarqueol, que en l'anàlisi d'Escala *et al.*, (resultats no publicats), sí que apareix. Aquest regioisòmer, com que es troba situat al denominador de l'algoritme que s'utilitza per calcular el TEX_{86} , fa que les temperatures siguin més altes. És a dir, si no hi detecció del regioisòmer del Crenarqueol, l'índex TEX_{86} resultant és més alt, fet que produeix que les temperatures siguin més baixes, que de fet ja és el que passa, ja que la diferència de la mitjana en el tractament estadístic surt negativa per la LST. Un altre problema, que pot haver tingut un efecte sinèrgic, és el calibratge de la màquina, així com la poca concentració de les mostres, motiu pel qual es creu necessari la reextracció de GDGT's sediments per tal de possibilitar una reinjecció a més concentració, que potser facilitaria la detecció del Crenarqueol que es troba en poques quantitats en aigües relativament fredes com es el cas del llac Baikal.

Una altra possible causa pot ser el fet que les mostres siguin de resolucions diferents, en el sentit que es possible, encara que molt poc probable, tal i com es confirma en el tractament estadístic, que precisament el mostreig realitzat reflecteixi diferències quan realment potser no existissin, i precisament fossin les mostres obtingudes unes que reflectissin diferències per altres motius, com per exemple, diferents compactacions del testimoni sedimentari o contaminacions del mateix.

Finalment, aquestes diferències poden obeir al fet en que una part del procés de separació dels GDGT's es faci amb metodologies diferents. En la realització de la separació dels GDGT's, en el cas de les mostres del present estudi es va fer servir la columnació, i en el cas d'Escala *et al.*, (r.n.p.) la saponificació. No obstant això, en Escala *et al.*, (en preparació) [2008]: "*Analytical considerations for the use of the paleothermometer TEX_{86} : sample clean-up, liquid chromatography and mass spectrometer design*": es conclou que no existeixen diferències significatives entre ambdós mètodes.

Ja per finalitzar, per intentar pal·liar amb la mesura del possible el fet que s'hagin donat diferències estadísticament significatives, i amb l'objectiu de possibilitar la unió

de les dues mostres pel seu tractament i discussió conjunta, s'ha cregut necessari el disseny de les accions següents:

- Identificar els intervals de temps on es donessin diferències estadísticament significatives amb el màxim de resolució possible.
- Un cop identificada aquesta resolució, cada 5 Kanys, s'ha procedit a la identificació dels intervals en que les diferències són significatives, així com la diferència mitjana entre ambdues mostres per aquests intervals concrets.
- En la descripció dels resultats integrats, s'ha sumat (en el cas de la LST) o restat (en el cas del MAAT) aquestes diferències als valors obtinguts per tal que així les diferències s'anul·lessin, ja que sumarien 0, permetent, doncs, la unió dels dos resultats.

4.2 DISCUSSIÓ RESULTATS 603-02-1

4.2.1 TEX₈₆

Els resultats obtinguts en l'anàlisi del testimoni CON-603-02-1 fan referència a la franja d'edat compresa entre els 36.2 i els 7.9 Kanys A.P., interval de temps immers plenament entre el que es coneix com l'últim període glacial (*The last cold age*), i que respon a una terminologia específica depenent de la procedència geogràfica de l'escola que l'estudiï, arribant-se a anomenar fins a 4 formes diferents, *Weichselià* (Europa del Nord), *Würmià* (Europa Central), *Devensià* (Gran Bretanya) i *Wisconsinià* (Nord Americà) i que correspon aproximadament al període de temps entre els 75 i els 10 Kanys A.P. (Lowe & Walker, 1997). En canvi, des dels 10 Kanys A.P. fins a l'actualitat, es coneix que s'està donant un període interglacial, en el qual les condicions de temperatura són de caràcter temperat. D'aquesta manera, el període estudiat en aquesta part de l'estudi es correspon a una etapa de condicions climàtiques fredes, sobretot a regions de latitud mitjà i alta, com és el cas del Baikal (51° 29' - 55° 46'N), però que també es caracteritza per un cert nombre d'estadis d'interval de temps curt de caràcter molt més temperat (Williams *et al.*, 1993).

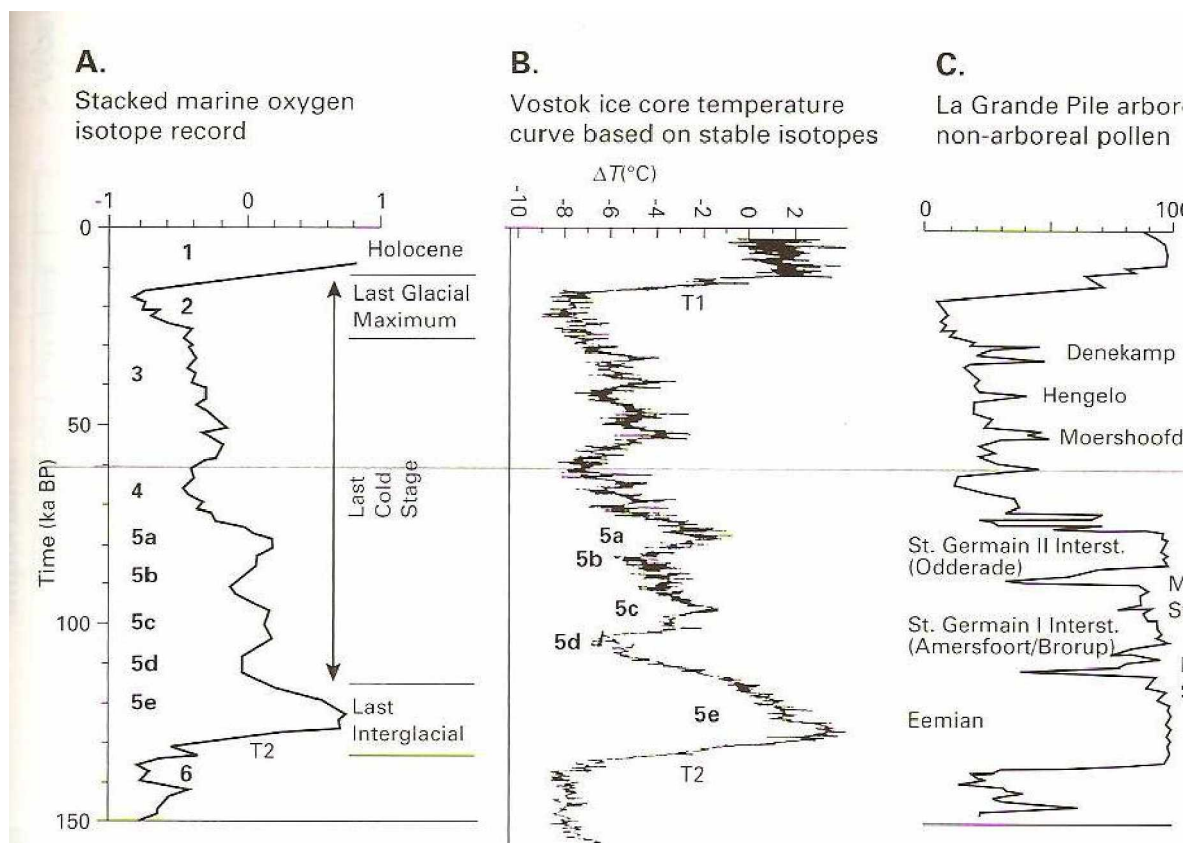


Figura 37: Representació gràfica dels últims 150 Kanys A.P i la seva divisió en MIS segons la Proxy $\delta^{18}O$. Font: Williams *et al.*, 1998

Malgrat que les dades d'isòtops marins indiquen que fins als 0.9 Manys A.P., el ritme dominant del creixement i retrocés de les grans plaques de gel comprenia un període de 41 Kanys, reflectint els canvis cíclics en la obliqüitat de l'òrbita terrestre respecte l'eclíptica (Williams *et al.*, 1998), els períodes glacials del Quaternari es creu que es donaven amb una periodicitat aproximada de 100 Kanys i que manifestaven un irregular i lent refredament seguida per una ràpida desglaciació. Durant aquest lent refredament, que podria durar entre 70 i 90 Ka, es produïen un bon nombre de petits retrocessos cap a condicions més temperades, anomenats *interstadials*, de la mateixa manera que es donaven també períodes excepcionalment freds, o *stadials*. Al final, el màxim refredament va provocar el màxim volum de gel, (*full glacial conditions*), en canvi la desglaciació, interrompuda per fluctuacions de temperatura i de volum de gel, va donar ràpidament pas a les condicions interglacials amb condicions temperades com les del present.

El període en que va haver-hi més terra cobert de gel i que va acabar sobre els 10 Kanys A.P., i marquen l'inici de les condicions interglacials es només l'últim període glacial més recent dels molts que s'han donat al quaternari.

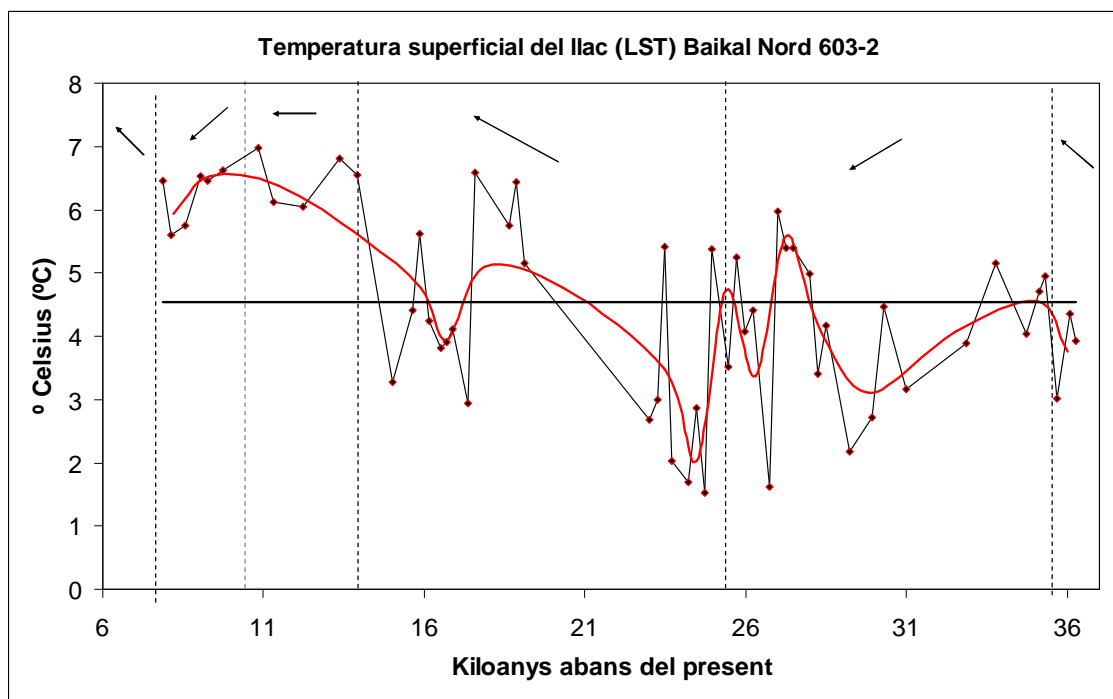


Figura 38: Reconstrucció de la temperatura de l'aigua del llac Baikal (LST) durant el període comprès entre els 7 i els 37 Kanys A.P. Font: elaboració pròpia

Períodes d'un marcat increment del volum de gel s'han emprat per dividir el període glacial en: la subetapa superior (*Late substage*) 24-10 Kanys A.P., i el corresponent *Glacial Maximum* (21-17 Kanys A.P.), l'etapa central (*middle substage*, 74-24 Kanys A.P.), i l'etapa inferior, *early substage* (117-74 Kanys A.P.).

Algun temps abans dels 117 Kanys A.P., les condicions eren temperades, aquesta és l'última etapa interglacial, *the Eemian interglacial*. Les condicions plenes glacials van ser assolides entre els 21 i els 17 Kanys A.P., després d'un refredament que compren les etapes primeres i últimes.

Tenint en compte els resultats obtinguts s'estableixen les següents hipòtesis:

- El període de refredament recolzat per la tendència a la disminució de la temperatura observada en el subperíode 1 correspon a un *stadial*, és a dir, una època de refredament dintre de l'època glacial a l'última època glacial.
- Als 24.7 Kanys A.P., s'assoleix l'últim màxim glacial (LGM), amb una temperatura d'1.5°C, essent el mínim global de temperatura més important de tot el període estudiat.
- A partir d'aquest LGM la tendència de la temperatura és augmentar, i a fer-ho d'una manera abrupte i ràpida fins als 17.6 Kanys A.P., a 6.6°C, donant-se una augment de la temperatura de 5°C en 7.100 anys, corresponent-se a l'augment ràpid de temperatura que caracteritza els *interstadials* de condicions temperades.
- La disminució abrupte de la temperatura observada entre els 17.6 i el 17.3 Kanys A.P., de 4°C rang es correspon al *Heinrich event* numero 1.
- Entre els 23.5 i 23.0 Kanys A.P, es produeix el segon *Henrich event*, amb una disminució de 3°C de rang aproximadament.
- Dels 27 als 26.7 Kanys A.P., es dona una disminució de 4.5°C de rang, i es correspon amb el *Heinrich event* numero 3.

- Entre els 36.1 i els 35.7 Kanys A.P., es produeix el *Heinrich event* numero 4, d'1°C rang.
- El període d'escalfament abrupte i ràpid, entre els 15.0 i els 13.4 Kanys A.P., es corresponen al *D-O Interstadial Bolling*.
- El període de refredament intens, primer, el *Older Dryas* entre el 13.3 i el 13.2 Kanys A.P., i després el *Younger Dryas*, entre els 10.85 i els 8.11 Kanys A.P.
- L'escalfament que s'observa a la part final del període es correspon a l'entrada a l'Holocè, de característiques climàtiques temperades actuals. Aquest moment rep el nom de Terminació I.
- Les desglaciacions observades, que correspondrien a disminucions en el volum del gel i el retrocés de les grans acumulacions de gel, es produeixen d'una manera molt ràpida, amb durades d'aproximadament 8 Kanys enfront del 90 Kanys de mitjana que l'última època glacial, la *Weischel*, va trigar en assolir les condicions plenes d'època glacial (Williams *et al.*, 1998).

Els testimonis d'isòtops marins de l'Atlàntic Nord confirmen dos o tres possibles episodis separats de major pèrdua de volum de gel, un entre els 14 i els 12 Kanys A.P., l'altre als 9 Kanys A.P., i l'altre possiblement entre els 8 i els 6 Kanys A.P. La primera, centrada als 12 Kanys, és més forta que la segona, 24 m de nivell del mar per 28 de la segona als 9 Kanys. L'època que queda entremig es correspon al *Younger Dryas*, i es correspon a un nivell del mar molt més inferior que els altres dos. (Williams *et al.*, 1998)

Durant les desglaciacions del Quaternari, anomenades originàriament terminacions per la rapidesa en l'assoliment de condicions climàtiques temperades, es produeixen interaccions complexes d'esdeveniments. Aquestes inestabilitats suggereixen que durant aquests diferents esdeveniments un o més processos interns climàtics tenen més influència que els altres, afirmació que es veu contrastada per la diferència entre els lents i graduals canvis deguts a la insolació que caracteritzen els processos de *Milankovitch*, com els de les glaciacions, i els salts ràpids que caracteritzen les desglaciacions, a més de que les glaciacions són gairebé sincròniques i globals a ambdós hemisferis (Lowe & Walker, 1997).

4.2.2 Discussió de la Temperatura de l'aire MAAT

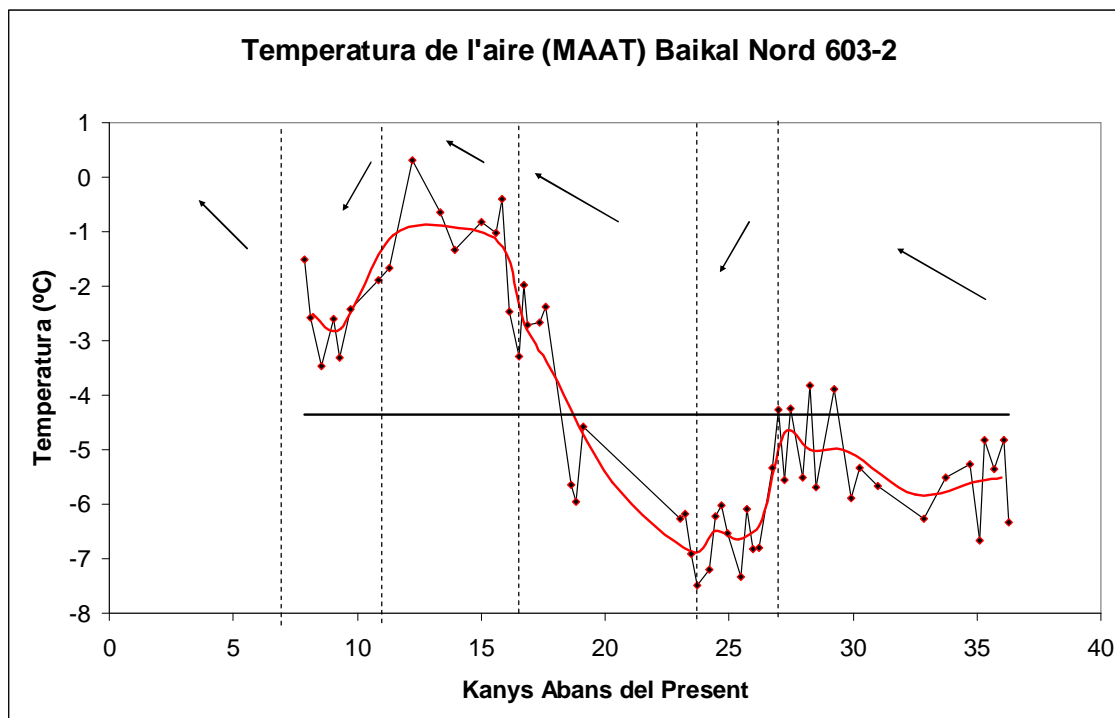


Figura 39: Estimació de la temperatura de l'aire (MAAT) del llac Baikal. *Font: elaboració pròpia*

L'observació de l'estimació de la reconstrucció de la temperatura permet la formulació de les observacions següents:

- La disminució de la tendència de la temperatura de l'aire observada al primer subperíode i que culmina en el mínim global -7.5°C als 23.7 Kanyes A.P., pot ser explicada com una conseqüència del procés de refredament generalitzat que caracteritza les èpoques glacials i permet la hipòtesi que l'inici del període estudiat fins als 23.7 Kanyes A.P. es correspon amb l'última part de l'última edat de gel del Quaternari, essent el mínim global de -7.5°C el LGM.
- El període d'augment de la temperatura de l'aire, intens, relativament ràpid i continuat entre els 24 i els 15 Kanyes A.P., suggereix que les condicions climàtiques han canviat, donant-se un augment de les temperatures cap a unes condicions climàtiques més temperades pròpies d'una era interglacial.
- El període d'augment marcat de les temperatures entre els 16.5 i els 15.8 Kanyes A.P., es correspondria a l'*Interstadial Bolling*, període de marcat

augment de la temperatura que precedeix al *Younger Dryas*, i que succeeix just després de l'*Older Dryas*, en les zones en que s'observa aquest.

- Entre els 12.9 i els 8.5 Kanyes A.P., es dona una disminució important de la temperatura, corresponent-se a un retorn dramàtic cap a unes condicions de clima fred, que tindrien que correspondre al *Younger Dryas*.
- L'augment de la temperatura que caracteritza el període final pot ser explicat com un augment de la temperatura pròpies de l'*interstadial* i un canvi cap a unes condicions climàtiques temperades pròpies de l'era interglacial i d'entrada a l'Holocè.

Després de tenir en compte aquestes observacions, es poden formular les hipòtesis següents:

- La reconstrucció de la temperatura de l'aire, encara que més fiable que la LST perquè no presenta problemes per valors alts de l'índex BIT, no mostra els canvis climàtics en l'intensitat en la que es tindrien que donar. Per exemple, el *Younger Dryas* té que provocar disminucions sobtades i intenses de la temperatura entre els 10 i els 11 Kanyes A.P., del rang de 5 a 7°C de disminució amb molt poc temps. Això doncs, no s'han observat canvis d'aquesta mena amb l'estimació realitzada amb el MAAT.
- La transició entre l'era glacial i l'interglacial, amb un augment de la temperatura continuat i considerable, es pot distingir clarament
- El període d'escalfament sobtat i intens anteriorment mencionats es podrien correspondre al *Interstadial Bolling*
- El màxim de temperatura global, lleugerament per sobre dels 0°C, marca perfectament la Terminació I, moment a partir del qual comencen les condicions temperades propis de l'era interglacial i del començament de l'Holocè.
- Si bé de més durada de la que tindria que tenir, i amb una certa taxa de desfasament, la disminució de la temperatura observada immediatament després del màxim de temperatura es correspondria amb el *Younger Dryas*.

4.2.3 Discussió BIT

El testimoni 603-02-01 situat a la conca nord del llac Baikal reflexa una mitjana del valor de l'índex BIT (*Branched Isoprenoid Tetraether*), una *proxy* de reconstrucció de la quantitat de matèria orgànica d'origen terrestre (TOM) que presenta un sediment, en aquest cas lacustre, relativament alta, d'aproximadament 0.40, quantitat semblant a la del llac *Superior* (E.U.A.), de valor 0.37 i categoritzat com de valor mig (Hopmans *et al.*, 2004).

Aquest alt valor de contribució de GDGT's terrestres que poden esbiaixar la reconstrucció de la temperatura superficial de l'aigua obtinguda amb el TEX₈₆ pot ser deguda a vàries raons. En primer lloc pot ser efecte de la descàrrega de material fluvial que porten els rius que desemboquen en la part sud-est de la conca Nord del Baikal. Un altre exemple és que el delta del riu *Barguzin* es troba situat a aproximadament 100 Km del core 603-02-01, factor que pot veure's reforçat per l'existència de tot un entramat de rius d'escala menor a no més de 25 Km (Charles *et al.*, 2005). En segon lloc, aquesta alta quantitat de material terrestre pot ser un efecte de les diferents glaciacions ocorregudes durant el Quaternari, la última de les quals és analitzada en aquest estudi, i que porten associades episodis d'aportació de grans fluxos de material glacial clàstic a la conca Nord del Baikal (Back *et al.*, 1999). En tercer lloc, valors relativament elevats de l'índex BIT poden indicar episodis de pluges abundants que hagin erosionat el sòl i transportat pels rius grans quantitats de matèria orgànica als ecosistemes marins i lacustres (Hopmans *et al.*, 2004). Finalment, i degut al fet que s'observa una disminució progressiva del valor del BIT a partir dels 18.8 Kanys A.P., moment en que pren el seu valor màxim, 0.63, i que es podria associar amb el *Last Glacial Maximum*, es pot atribuir aquesta disminució en el valor del BIT a la desglaciació general pròpia de l'entrada a l'*interstadial*, de caràcter temperat, i a la conseqüent disminució de la força erosiva de les glaceres i les grans plaques de gel deguda a la seva pròpia fusió, com a producte de les temperatures més càlides que caracteritzen el final de l'últim glacial, i el ràpid salt cap a unes condicions de característiques interglacials.

En aquest sentit, els resultats obtinguts de l'índex BIT permeten la formulació de les següents hipòtesis:

- La disminució del valor del BIT observada en la primera subetapa tindria que correspondre's amb una disminució en l'aportació de matèria orgànica d'origen terrestre deguda al transport fluvial, que seria pròpia d'una època de més

escassetat de pluges que el període inicial i per tant de menys escorrentia i erosió fluvial o bé pròpia d'un augment de la temperatura que provocaria una fusió de gel i una erosió menys intensa per part dels glacials i grans plaques de gel, argument però que xoca contra la reconstrucció de la temperatura amb el TEX_{86} de la LST i el MAAT, en el qual es veu que durant aquest període la tendència de la temperatura és a disminuir ja que es troba en plena edat glacial.

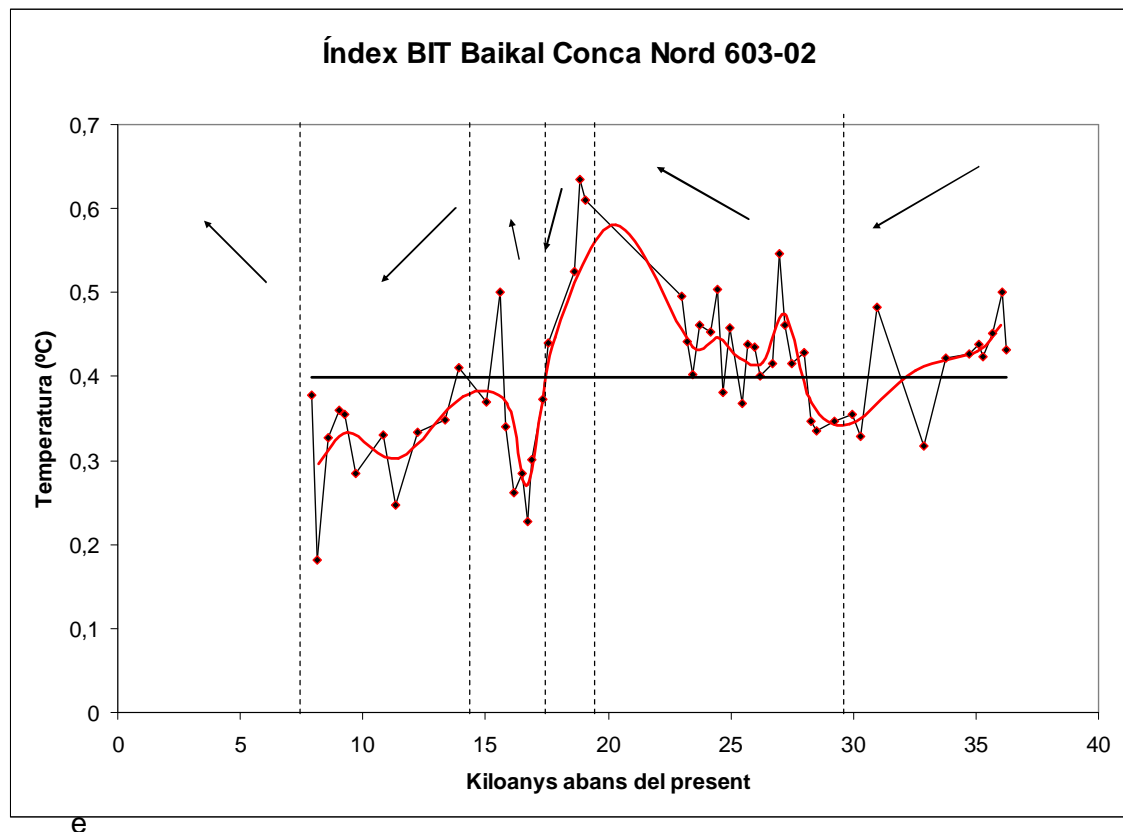


Figura 40: Reconstrucció de l'índex BIT durant el període comprès entre els 7 i els 37 Kanys A.P. *Font: elaboració pròpia*

- El valor del BIT observat durant la segona subetapa fins a l'assoliment del seu màxim valor, 0.63, que suggereix una abundància de GDGT's majoritàriament d'origen terrestre i per tant, un increment de l'aportació de matèria orgànica d'origen terrestre, podria ser deguda a l'assoliment del LGM, culminació de la màxima baixa temperatura de l'època glacial, i punt d'inflexió a partir del qual les temperatures comencen a augmentar. Ara bé, el desfasament que s'observa entre el LGM del BIT, 18.8 Kanys A.P i el LGM marcat pel TEX_{86} , que per la LST és 24.7 Kanys A.P i pel MAAT és 23.7, suggereix que la senyal del BIT està desfasada pel que fa a edat enfront la del TEX_{86} .

- El període de descens del valor de BIT abrupte, d'aproximadament 0.6 a un valor lleugerament per sobre de 0.2, en 2.100 anys sembla indicar una interrupció en l'aportació de matèria orgànica terrestre per transport fluvial i que podria correspondre al període *Allerod-Bolling*, que es caracteritza per un escalfament molt ràpid i marcat cap a unes condicions de clima fred cap a unes de clima temperat i que es produeixen a partir del LGM, indicant l'entrada del *interstadial*.
- L'augment intens i sobtat que segueix aquesta disminució, de 0.22 a 0.50 en 1.100 anys suggereix un retorn a aportacions importants de TOM, fet que indica un salt ràpid i abrupte cap a condicions de clima fredes en ple *interstadial*, fenomen que coincideix amb el *Younger Dryas*.
- La disminució que es dona a la part final del període i que col·loca finalment el valor de l'índex BIT lleugerament per sota de 0.2, suggereix una disminució de la matèria orgànica terrestre, que podria ser explicada pel canvi del clima cap a unes condicions temperades de preparació cap a l'època interglacial que caracteritzen l'holocè.

4.2.4 Comparació Temperatura Aigua i Aire (LST/MAAT)

Tal i com es pot veure a la gràfica, tant la reconstrucció de la temperatura de l'aigua i de l'aire segueixen tendències similars. Si s'observa la tendència general, es pot observar com ambdues reconstruccions mostren el període de refredament característic de l'última era glacial, la glaciació *Sartan*, que culmina amb l'assoliment de la mínima temperatura observada, el LGM (*Last Glacial Maximum*), als 23.7 Kanys per la MAAT (mitjana anual de la temperatura de l'aire) i als 24.7 Kanys per la LST (temperatura superficial de l'aigua del llac). Aquest desfasament pot estar motivat per la mida i al volum d'aigua del Baikal, que al ser tan gran, té la seva pròpia dinàmica, escalfant-se i refredant-se a un ritme molt més lent que l'atmosfera del seu voltat, i fins i tot, essent el agent principal del canvi de la temperatura d'aquesta.

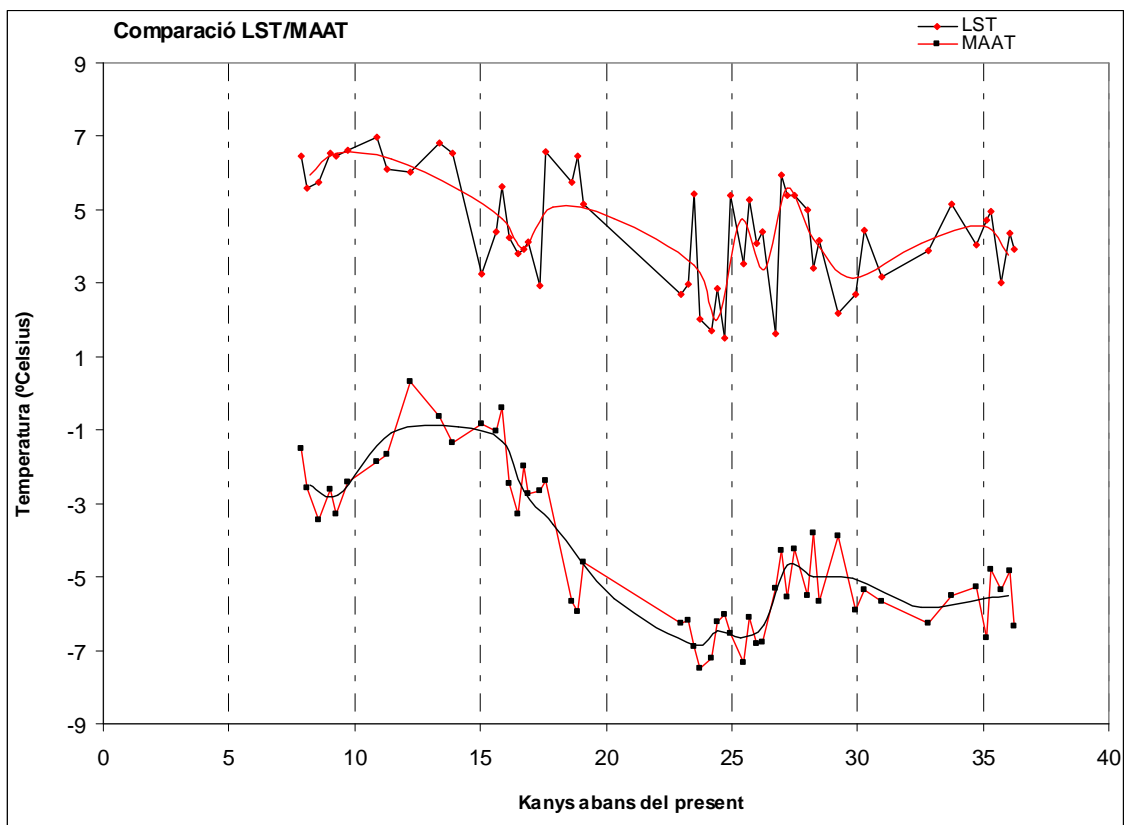


Figura 41: Comparació de l'estimació de la temperatura de l'aire i de l'aigua. *Font: elaboració pròpia*

Per una altra banda, aquest desfasament de 1.000 anys es correlaciona perfectament amb el desfasament observat per Prokopenko *et al.*, (2001), mitjançant anàlisis amb *proxies* basades en restes inorgàniques que reflecteixen canvis litològics en els sediments del llac, com a conseqüència de canvis climàtics del Baikal provocats per forces climàtiques del tipus *subMilankovitch*, i que es correspon al valor d'1 Kany.

Després d'aquest refredament continuat i d'assolir-se el LGM, s'observa en les dues reconstruccions un augment similar de les temperatures, característic del canvi del glacial a l'interglacial, fins a l'assoliment de la temperatura més alta, als 12.2 Kany per la temperatura de l'aire i als 10.8 Kany per la temperatura de l'aigua. Ara bé, aquest augment és molt més accentuat en la temperatura de l'aire, que mostra increment de les temperatures més abrupte. Altre vegada s'observa un desfasament entre ambdues reconstruccions, però ara el rang d'aquesta diferència d'edat ha augmentat, convertint-se en aproximadament 2 Kany. L'explicació a aquest desfasament podria obeir a les mateixes raons que en la situació anterior.

Després d'assolir aquest màxim de temperatura, que es correspondria amb la Terminació I (Lowe & Walker, 1997), pròpia de la fi de l'última era glacial, s'observa un decreixement en les dues tendències molt més accentuat en la temperatura de l'aigua, de 3°C de rang fins als 8.6 Kanyes. En canvi en la reconstrucció de la LST el decreixement és més suau, igual que en la situació anterior. Per l'edat en la que es produeix aquest decreixement es té que correspondre amb el *Younger Dryas*, que es dona entre els 10 i els 11 Kanyes A.P (Williams *et al.*, 1998). Ara bé, hi ha dos fets que no recolzen aquesta hipòtesi, el primer és la durada del YD, que és un esdeveniment ràpid i sobtat, i que en la reconstrucció de la LST i del MAAT té massa durada. L'altre és que la disminució de la temperatura és massa petita, de rang 3°C en el MAAT i de menys que 2°C en la LST, quan es tindria que correspondre a una baixada d'entre 7 i 8°C.

A partir d'aquest punt, que correspondria a la Terminació I, ambdues reconstruccions mostren un augment de la temperatura característiques de l'assoliment de les condicions temperades interglacials i una estabilització d'aquestes, pròpies de la nova era de condicions temperades, l'Holocè.

4.2.4.1 Esdeveniments Climàtics Sobtats

A banda del YD (*Younger Dryas*) tractat anteriorment, les fluctuacions de temperatura són habituals tant en períodes glacials com interglacials. De l'interval escollit per a realitzar l'anàlisi, es vol estudiar els *Heinrich Events*. Una part important de la inestabilitat climàtica dels últims 75.000 anys revela la recurrència d'episodis abruptes erosius que deixen materials detrítics carbonat a la zona hemipelàgica. Aquests esdeveniments estan correlacionats amb les capes corresponents als HE (*Heinrich events*) observats a l'Atlàntic Nord, que revela una interconnexió climàtica molt forta entre els D-O i els cicles de Bond de la regió de l'Atlàntic Nord amb la regió del Baikal. (Prokopenko *et al.*, 2001)

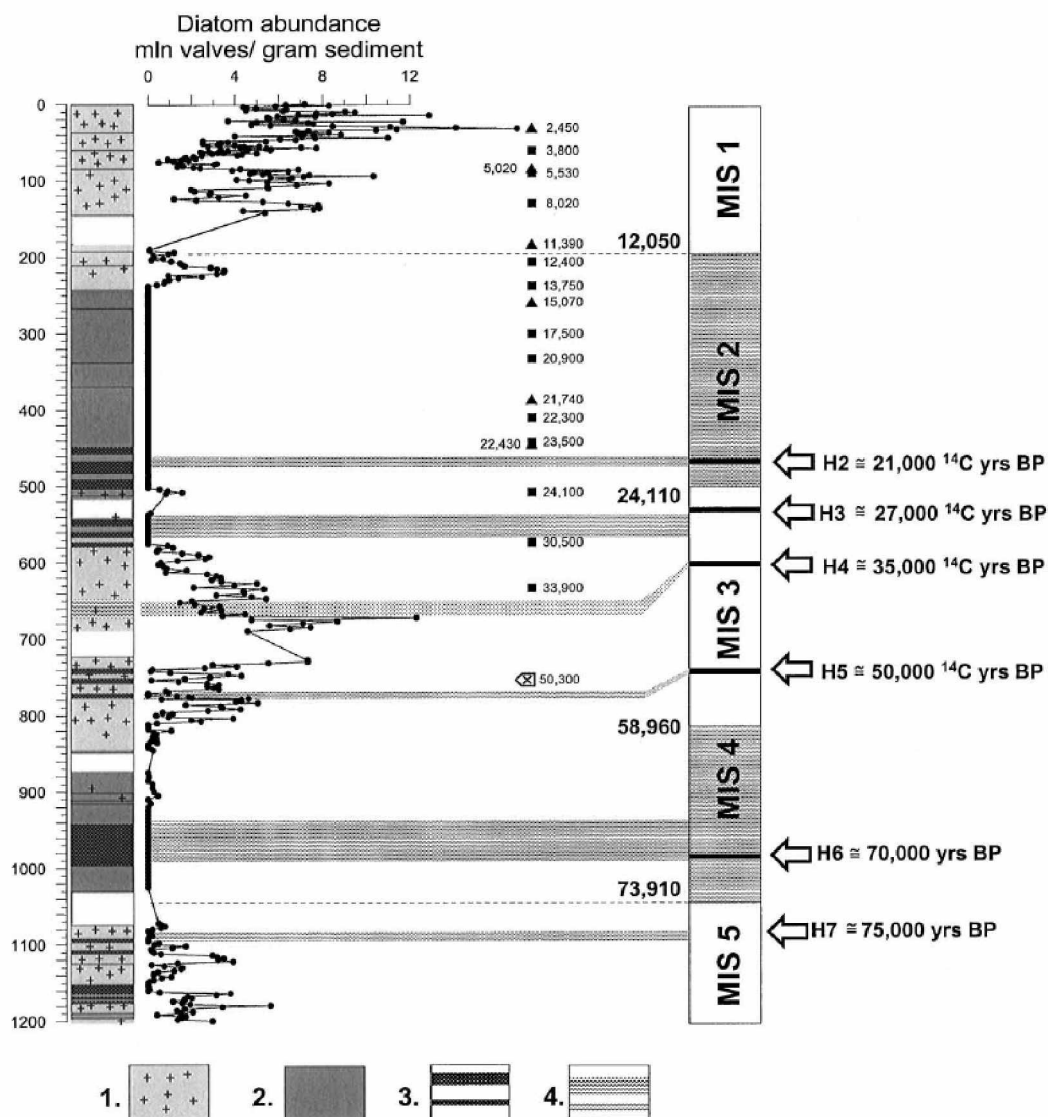


Figura 42: Reconstrucció de la composició litològica de l'abundància de diatomees del llac Baikal. Font: (Prokopenko et al., 2001)

Durant l'*interstadi* MIS3, classificació feta a partir de les dades obtingudes amb l'índex $\delta^{18}\text{O}$, de duració aproximada entre els 59.0 i els 24.1 Kanyes A.P., es donen variacions d'alta freqüència que reflecteixen condicions més inestables a la regió del llac Baikal si es compara amb l'era l'interglacial que compren l'Holocè. L'interstadi 3 és un interval molt interessant en la història del clima de la terra, ja que es dona una reducció substancial de les grans acumulacions de gel encara que no completament degradades a l'hemisferi Nord, degut a una absència notòria de les forces de *Milankovitch* (Prokopenko et al., 2001). Aquest MIS3, en el Plistocè posterior, aproximadament entre els 50 i els 30 Kanyes A.P., es un temps d'espectaculars forces de *subMilankovitch* climàtiques i de mecanismes de feedback d'acció interns del

clima. El caràcter oscil·latiu d'aquesta variabilitat ha estat documentada en els *Greenland Ice Cores* (Dansgaard *et al.*, 1993) i en els testimonis sedimentaris a l'Atlàntic Nord, on les oscil·lacions *D-O*/cicles de Bond van acabar amb els dramàtics *Heinrich events*.

L'inici del MIS3, consistent amb el H5 (Heinrich event numero 5), està al voltant dels 50 Kanys. Entre els 34 i 30 Kanys, i els 24 Kanys A.P., es corresponen als H3 i H2 observats a l'Atlàntic nord. El HE 4 situat al MIS3 central està als 35.000 Kanys A.P, metre que el H2 es troba als 21.000 anys i l'H1, entre els 14.5 i els 13.5 Kanys A.P.

Això indica una alta correlació de les teleconnexions climàtiques de la zona central del continent del Baikal amb els esdeveniments *D-O* esdeveniments i els cicles de Bond a l'atlàntic Nord.

4.2.5 Índex BIT i Temperatura Superficial de l'aigua

A l'hora de comparar la temperatura superficial de l'aigua (LST) de la zona Nord del llac Baikal amb l'índex BIT (*Branched Isoprenoid Tetraether*) en la franja d'edat compresa entre els 36.2 i els 7.9 Kanys A.P, s'observa que la mitjana del valor de l'índex BIT és alta, 0.38. Aquest valor indica que l'aportació de matèria orgànica terrestre és elevada i que s'ha de tenir en compte en la discussió de la temperatura superficial de l'aigua reconstruïda amb la *proxy* TEX₈₆, donada la naturalesa de l'índex BIT, que serveix per avaluar l'aportació de matèria orgànica terrestre mitjançant l'abundància de GDGT's ramificats i donat també que aquests tipus de GDGT's esbiaixen la senyal del TEX₈₆ (Weijers *et al.*, 2006)

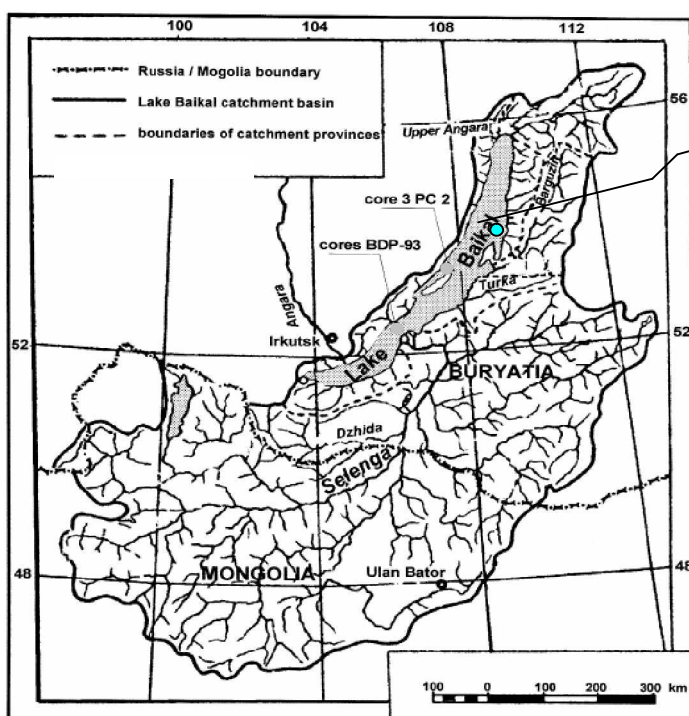


Fig. 43: Conca de captació del llac Baikal i la localització aproximada del core utilitzat en l'estudi.

(Font: modificat de Pokopenko *et al.*, 2001)

Un aspecte important a l'hora d'avaluar la fiabilitat de les dades obtingudes en l'anàlisi i que fa especial referència a la reconstrucció de la temperatura superficial de l'aigua amb el TEX₈₆, és l'índex BIT. Com ja s'ha mencionat l'índex BIT és una proxy que s'utilitza per calcular la matèria orgànica d'origen terrestre en els sediments, i es basa en l'abundància relativa de certes espècies de tetraèters lípids isoprenoidals (Hopmans *et al.*, 2004) , els quals a banda de donar indicis relatius sobre l'origen dels GDGT's utilitzats en l'anàlisi, si es troben a concentracions altes, poden esbiaixar el senyal del TEX₈₆, ja que d'aquesta manera la reconstrucció de la temperatura obtinguda amb el TEX₈₆ no prové integrament de GDGT's d'origen lacustre, sinó que també d'aquests GDGT's d'origen terrestre, que si s'inclouen en la reconstrucció de la temperatura amb el TEX₈₆ augmenten la incertesa i l'exactitud de la reconstrucció. D'aquesta manera doncs, al comparar la reconstrucció de la tendència de la temperatura superficial de l'aigua del llac Baikal amb el TEX₈₆ i l'índex BIT que mesura l'aportació de matèria orgànica d'origen terrestre en l'aigua d'aquest llac s'observa que:

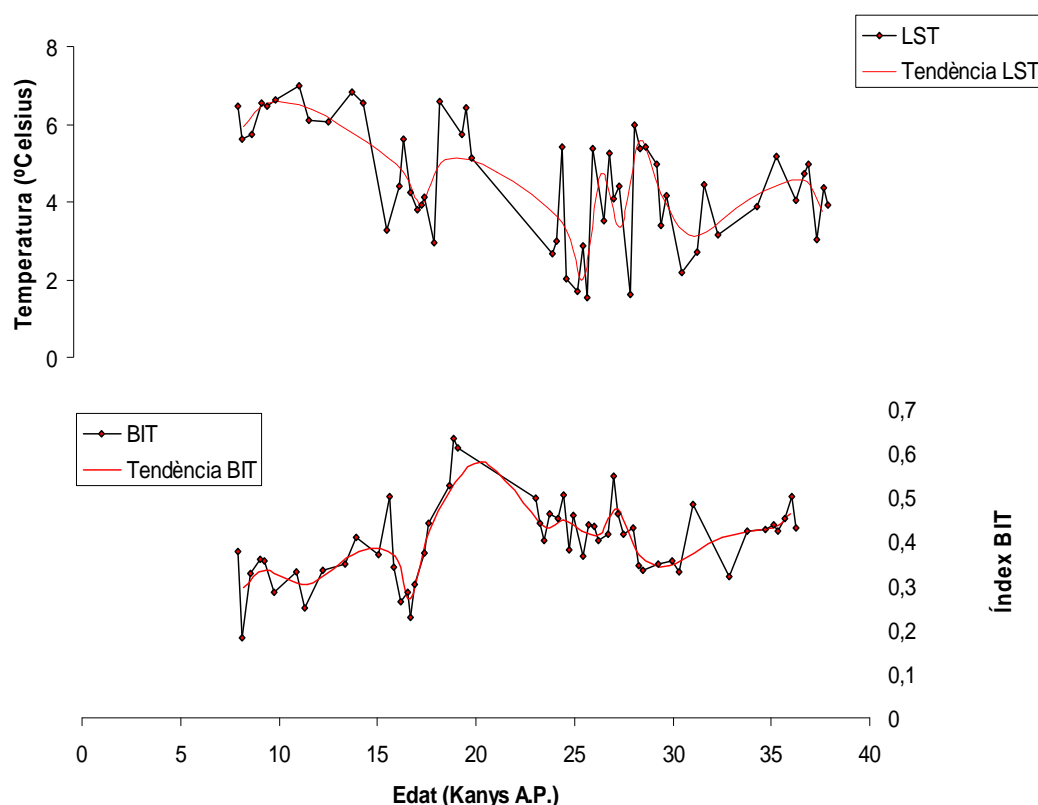


Figura 44: Comparació de l'estimació de la temperatura de l'aigua del llac Baikal i de l'índex d'aportació de matèria orgànica terrestres BIT. *Font: elaboració pròpia*

Dels 37 Kanys A.P., fins a aproximadament els 20 Kanys A.P., els valors del BIT es mantenen alts, amb valors compresos entre 0.3 i 0.65, de manera que l'estimació de la temperatura en aquesta zona pot estar esbiaixada, i per tant s'han de tractar amb molta cura, ja que bona part dels GDGT's utilitzats per quantificar la senyal del TEX₈₆ per reconstruir la temperatura de l'aigua, està feta amb uns GDGT's que no són d'origen marí, sinó que són d'origen terrestre ja que tenen estructures similars. A partir dels aproximadament 20 Kanys A.P., s'observa una disminució dràstica i continuada del valor del BIT, des del seu màxim a 0.65, fins a gairebé 0.2. A partir de llavors, exceptuant un augment considerable en el valor del BIT, fins a aproximadament 0.5, el valor del BIT continua disminuint, ara suaument però, i no fluctua més que amb 0.2 de rang. Aquest interval de temps amb el BIT relativament baix, concedeix més fiabilitat a la senyal del TEX₈₆ i fa que la reconstrucció de la temperatura de l'aigua tingui menys probabilitat d'estar esbiaixada. Ara bé, encara que 0.2 sigui un valor relativament baix, continua sent un valor que indica que hi ha una certa quantitat de GDGT's d'origen terrestre que no s'ha de deixar de tenir en compte, encara que l'efecte que puguin tenir en la desviació de la temperatura respecte el valor real serà menor.

Les possibles causes que expliquin perquè la conca Nord del Baikal posseeix valors tan alts són difuses i resten desconegudes. Una possible explicació és que el Baikal té com a tributaris més de 300 rius, els quals porten una quantitat de matèria orgànica d'origen terrestre a causa de l'erosió important que provoquen. Un altre explicació és que al llarg de la seva història s'hagin donat episodis de pluges intenses que hagin aportat, per escorrentia, grans quantitats de matèria orgànica terrestre. També podria donar-se el cas que aquest nivell alt de BIT fos conseqüència de les moltes eres glacials que ha suportat el sistema del llac Baikal. És lògic atribuir en aquestes èpoques fredes majors taxes d'erosió degudes al pes del gel i a l'acció de les glaceres. Aquesta dada, però, no es correlaciona prou bé amb la comparació amb la LST, ja que no s'observa molta correlació entre els mínims de temperatura i els màxims del valor del BIT, ja que l'augment del BIT sempre es troba desfasat en funció de la LST, de manera que, tal com es pot veure al gràfic, quan la LST comença a assolir valors alts és quan el BIT també està en valors alts. Una explicació final als valors del BIT trobats al Baikal, és, malgrat ser un llac litotròfic, hi ha una enorme quantitat de matèria orgànica, ja sigui d'organismes vius i morts que viu en el llac, sobretot tenint en compte la gran biodiversitat de fitoplàncton que existeix al Baikal i les mides desproporcionades que presenta el llac.

4.3 Comparació amb els registres de *Greenland* i *Vostok*

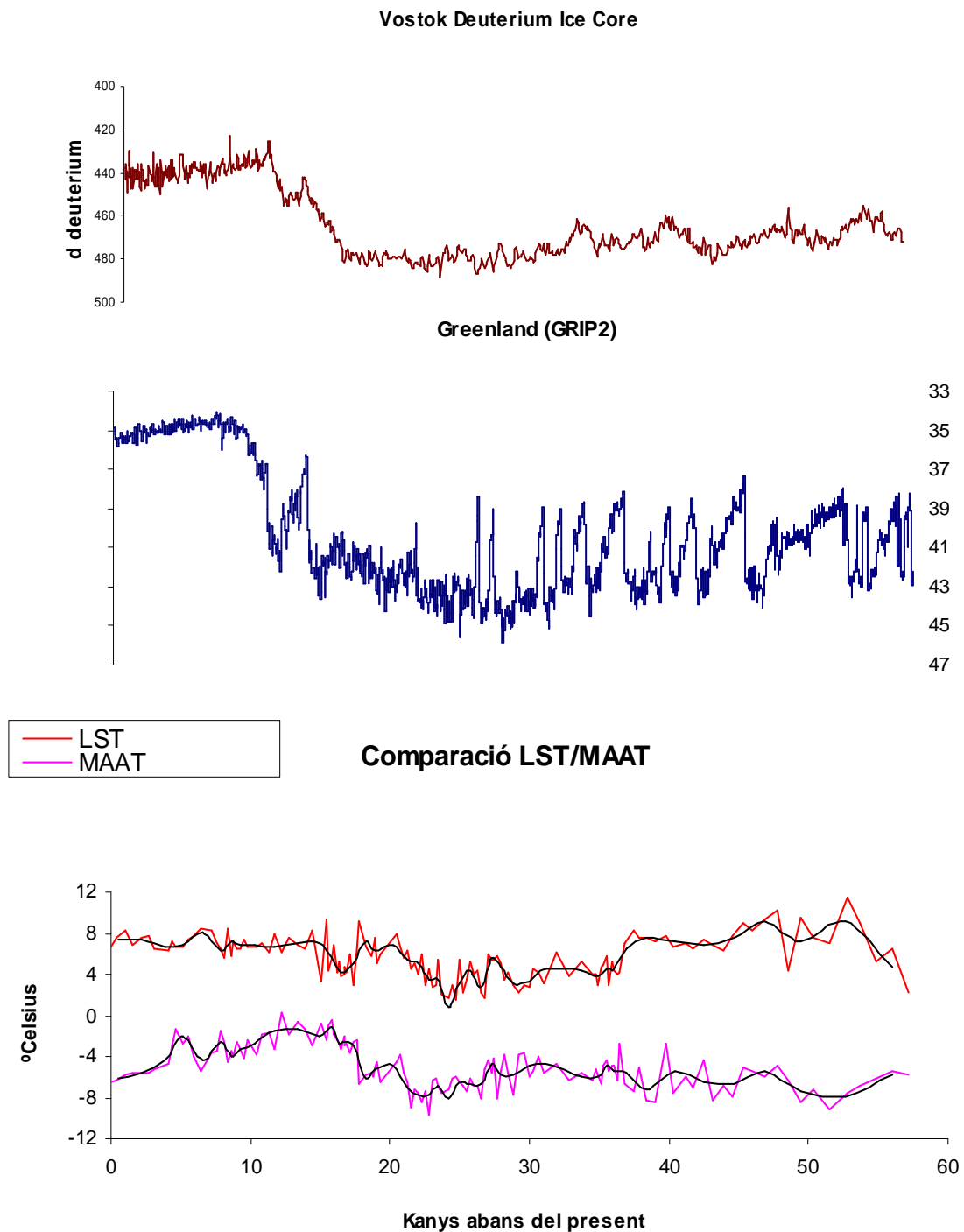


Figura 45: Comparació de registres de reconstruccions de la temperatura dutes a terme, de dalt a baix, a Vostok (Antàrtida), Grenlàndia i a la zona del llac Baikal. Font: elaboració pròpia (Baikal) i a partir dels registres GRIP2 i Vostok.

Els testimonis de gel proveeixen uns senyals de temperatura extremadament valuosos i d'alta qualitat, ideals per estudiar els canvis climàtics globals. La transformació a temperatura es fa segons la profunditat, de manera que aproximadament 2 metres de gel equivalen a 100 anys (Williams *et al.*, 1998). El GRIP (*Greenland Ice Core Project*) i el Vostok són dos projectes molt ambiciosos que tracten de reconstruir les temperatures que s'han assolit durant bona part de la història climàtica de la Terra. El membres del projecte GRIP obtenen les mostres a *Camp Century* al Nord de Grenlàndia (77.2°N), i els del Vostok, a l'est de l'Antàrtida (78.5°S), i mitjançant la proxy $\delta^{18}O$ reconstrueixen les característiques climatològiques dels dos hemisferis de la Terra.

Com que un dels objectius establerts en aquesta investigació és aprofundir en el coneixement de la hipòtesi de la teleconnexió climàtica global, és necessari comparar les mostres obtingudes amb aquests registres, que com s'ha dit, són representatius dels dos Hemisferis Terrestres. D'aquesta manera s'estaran comparant temperatures provinents de l'Hemisferi Nord, del Sud i de la zona central d'Àsia.

Primer de tot, s'ha procedit a construir un gràfic específic a partir de les mesures obtingudes en els projectes GRIP i Vostok, que mostren el lapse de temps, que és objecte d'aquest estudi, i després se les ha comparat amb les estimacions de la temperatura de l'aigua i aire obtingudes amb els resultats conjunts d'aquesta investigació i Escala *et al.*, (r.p.n.). Un cop realitzat això, es formulen les següents observacions:

- D'una manera general, les estimacions obtingudes en aquest anàlisi, pertanyents al llac Baikal, són més similars a les del registre de Grenlàndia que al del Vostok, malgrat que tots tres registres tenen diferències considerables.
- És clar que els punts en comú dels tres registres són aquells processos climàtics relacionats amb els cicles de *Milankovitch*. En aquest sentit, els tres registres presenten un augment de la temperatura molt marcat, just a la Terminació I, aproximadament cap als 10 Kanys A.P., que és precisament el moment a partir del qual es posen totalment de manifest les condicions interglacials que actualment experimenta el clima de la Terra.
- Degut a que l'interval estudiat comprèn entre els 60 i el 0 Kanys A.P., de manera que el període glacial ja es troba començat (té el seu inici als 75 Kanys

aproximadament [Lowe & Walker, 1997; Williams *et al.*, 1998), s'observa a trets generals una relativa disminució de les temperatures fins a arribar a un punt a partir del qual, es produeix un punt d'inflexió i comencen a augmentar. Aquest punt fa referència al LGM (*Last Glacial Maximum*), i malgrat el pendent no és tan acusat en els registres de Grenlàndia i de l'Antàrtida, sobretot comparant-ho amb els registres del llac Baikal, es pot apreciar perfectament la tendència a la disminució.

- És perfectament observable, sobretot en el registre de *Greenland*, el *Younger Dryas*. Aquesta etapa de refredament, que es creu que podria tenir dues etapes, anomenades, *Older* i *Young Dryas*, s'aprecien clarament en els tres registres. Ara bé, mentre que en el registre de Grenlàndia s'observa perfectament una disminució abrupte en dos intervals d'edat, compresos entre els 10 i els 11 Kanys A.P., i l'altre entre el 8 i els 7 Kanys A.P, l'*Older* i el *Young Dryas* respectivament, a l'Antàrtida s'observa que el l'*Older Dryas* és menys abrupte, però més dilatat en el temps, mentre que l'*Older* perd intensitat en la disminució i gairebé no es distingeix de les altres oscil·lacions de rang moderat pròpies de l'Holocè. Això permet pensar en que l'*Older Dryas* no s'observa a l'Antàrtida, mentre que a Grenlàndia sí, de manera que el refredament es va fer en dos torns. Pel que fa al registre de la zona del Baikal, les tendències semblen indicar que per ambdues temperatures es compleixen el *Younger* i *Older Dryas*, compresos entre els 15 i els 20 Kanys A.P. Així doncs, en el registre del Baikal sembla que sí que es va donar el *Younger* i l'*Older Dryas*.
- S'ha observat que el LGM de la zona del Baikal es correlaciona millor amb el registre de Grenlàndia que amb el de l'Antàrtida. Aquesta afirmació es basa en que aquest màxim glacial es troba en un interval d'edat similar, comú al registre de l'Hemisferi Nord i al d'aquest estudi.
- És també molt marcat l'escalfament que es dona entre les dues èpoques de refredament anteriorment nomenades, i es correspon a l'*Interstadial Bolling*, el qual també es distingeix clarament a l'Antàrtida però més apaivagat, mentre que a la zona del Baikal també està considerablement remarcad.
- També s'observen la successió d'*stadials* i *interstadials* propis de l'era glacial, és a dir, es distingeixen unes fluctuacions de la temperatura molt acusades en el tres registres, essent especialment intenses i més localitzades al registre de

Grenlàndia, mentre que altre cop estan més apaivagades en de l'Antàrtida i a la zona del Baikal.

Després de les següents observacions es poden formular les següents hipòtesis:

- Els tres registres tenen elements en comú, com són aquells processos climàtics dirigits pels cicles de *Milankovitch*, com són els cicles glacials/interglacials, als quals tenen una resposta semblant, tant en edat com en intensitat
- També mostren respostes els tres registres a processos dirigits per forces anomenades de sub-*Milankovitch*, com és *Younger Dryas*, i el *D-O* que s'observen al llarg de tota l'era glacial, com essent l'exemple utilitzat el *D-O* anomenat *Bolling*. Ara bé, a aquests processos si que s'observen respostes diferents, en tant a sensibilitat, com en edat.
- Que els *D-O* han de tenir un origen a l'Hemisferi Nord, ja que la resposta és intensa en els registres de Grenlàndia i va perdent força a mesura que s'augmenta la distància, essent la resposta més dèbil a l'Antàrtida.

5. CONCLUSIONS

5.1 Augment de la resolució de la Temperatura

L'objectiu general d'aquesta investigació, augmentar la resolució en la reconstrucció de la temperatura de l'aigua i de l'aire, així com de la quantitat de matèria orgànica d'origen terrestre ha estat assolit.

La resolució obtinguda per Escala *et al.*, (r.n.p) al 2006 té com a valor mig 743 anys, essent els valors màxims i mínims, 2.596 i 234 anys respectivament. Aquestes resolucions temporals, són, 200 anys superiors de rang mig a les obtingudes en el present estudi, 535 anys. Cal dir que els valor màxim obtingut, 3.900 anys és més elevat que el d'Escala *et al.*,(r.n.p) perquè fa referència a una zona de mostreig en la qual no hi havia mostres perquè havien estat totes utilitzades per Escala *et al.*,(r.n.p), i que compren just la zona de transició glacial-interglacial, als 20 Kanys A.P., aproximadament. És per aquest motiu que és creu convenient la obtenció de noves mostres de sediments per tal de possibilitar nous anàlisis de la conca nord de llac Baikal. La resolució final obtinguda a l'unir les dues mostres per tal de tractar els resultats com si fos una mateixa mostra tenen de mitja 426 anys, i de valors màxims i mínims 1,344 i 21 anys. Val a dir que per contra que la resolució del valor mig ha estat lleugerament augmentat, s'ha aconseguit suavitzar els valors màxims i mínims de la distància en Kanys entre punts adjacents, augmentant el registre de dades de la zona del Baikal pel lapse de temps comprés entre el 7 i els 37 Kanys A.P.

És important mencionar que amb l'anàlisi estadístic s'han detectat diferències estadísticament significatives entre la mostra objecte d'estudi d'aquesta investigació i les d' Escala *et al.*, (r.n.p). Després de l'anàlisi d'aquestes dades es creu que aquestes diferències han sorgit degut a un *offset* entre els dos lots de dades, produït per vàries raons, la més important de les quals és la no detecció del regioisòmer del Crenarqueol en cap ni una de les mostres analitzades en aquest estudi. En canvi, Escala *et al.*,(r.n.p) si que van detectar aquest regioisòmer, motiu pel qual l'índex TEX₈₆ obtingut per d'Escala *et al.*,(r.n.p) és més baix que el d'aquest estudi, i per tant la reconversió a Temperatura ha d'ésser més gran sistemàticament en les mostres d'Escala *et al.*,(r.n.p), fenomen, la tendència del qual s'ha observat clarament. Com a propostes de millora que es creu podrien evitar que es tornés a repetir aquest fenomen, seria una homogeneïtzació de les condicions d'anàlisi, pel que fa referència a utilitzar el mateix tipus de columna cromatogràfica i el volum d'el·lució, així com utilitzar el mateix procés de separació dels GDGT's, en aquest cas, columnació, encara que Escala *et al.*, (2008) [en preparació] considera que no hi ha diferències estadísticament significatives

entre utilitzar la saponificació i la columnació. Per una altra banda és necessari augmentar el volum d'injecció de mostra al sistema HPLC/MS-APCI, ja que d'aquesta manera s'augmenten les possibilitats de detectar el regioisòmer del Crenarqueol, que es troba a concentracions molt baixes en aigües fredes com són les del Baikal. Així mateix, un procés de calibratge del sistema d'anàlisi es creu necessari per tal d'optimitzar aquest procés, a més d'evitar possibles discrepàncies entre resultats.

És necessari la reextracció de mostres dels sediments de la conca Nord del llac Baikal per tenir en consideració aquests factors en pròxims anàlisis.

5.2 Interconnexió Climàtica Global

A partir de la comparació de l'estimació de les tendències de les temperatures amb les *proxies* de reconstrucció proposades, i de la seva comparació amb els registres paleoclimàtics de Grenlàndia i a Vostok, s'ha pogut observat semblances considerables en les tendències dels tres registres, així com fluctuacions de la temperatura que es correlacionaven en sensibilitat de la resposta i edat en que es produïa.

Aquestes respostes comunes s'observen sobretot pel que fa l'acció de les forces causades pel cicle de *Milankovitch*, que durant l'interval de temps estudiat, es corresponen principalment a les temperatures baixes durant l'era glacial i a l'augment de la temperatura observat en el tres registres a partir del LGM, com a conseqüència de la resposta al canvi glacial-interglacial observat.

El LGM de la zona del Baikal es correlaciona millor amb el registre de Grenlàndia que amb el de l'Antàrtida.

Pel que fa a les oscil·lacions en els valors de temperatura observades sobretot durant l'època glacial, i que es poden atribuir als esdeveniments *D-O* i als 5 primers *Heinrich Events*, s'ha de mencionar que s'ha observat una resposta comuna durant l'època d'escalfament corresponent al *Bolling*, que es considera un esdeveniment *D-O*, mentre que per d'altres fluctuacions observades es mostren comportaments diferents, motiu pel qual es conclou que entre aquest esdeveniment *D-O* i els altres té que haver-hi algun tipus de diferència, que en futures investigacions s'ha d'analitzar amb més profunditat.

Aquestes dades obtingudes posen de manifest l'acció d'algun tipus de mecanisme de transport de les condicions climàtiques a escala global, de manera que aquests tres registres característics de tres localitzacions del món allunyades entre si, mostren tendències en la temperatura similars, com a resposta a canvis com, per exemple, la insolació solar, o l'eclíptica terrestre, que pertanyen als cicles de Milankovitch. Així també s'observen comportaments similars a 'altres tipus de canvis climàtics no relacionats directament amb aquests cicles, i que s'anomenen forces de *subMilankovitch*, però que també tenen un efecte global.

6. PRESSUPOST

6. PRESSUPOST

Quantitat	Concepte	Preu unitari	Subtotal
54	Despeses Indirectes		3,30 €
	-Mostratge de la proporció utilitzada del core 01-603-2		
	Despeses Directes		
	Anàlisi		
70	- Procés de tractament analític de les mostres al laboratori Esfera Ambiental	3,20 €	224,00 €
70	- Anàlisi quantitatiu de les mostres al Servei d'Anàlisi Química (SAQ)	7,15 €	500,50 €
Recursos Materials fungibles			
4	- Impressió	3,75 €	15,00 €
4	- Enquadernació	2,75 €	11,00 €
4	- Emmagatzematge electrònic	0,90 €	3,60 €
Recursos Humans			
5	- Mesos treballats (sou becari)	963,00 €	4.815,00 €
			TOTAL
Base Imposable		IVA (16%)	
5572,4 €		891,58 €	6.463,98 €

Taula 7: Pressupost associat al cost de la realització del projecte

7. PROGRAMACIÓ

6. PROGRAMACIÓ

Desembre 2007				
DILLUNS	DIMARTS	DIMECRES	DIJOUS	DIVENDRES
10 1ª REUNIÓ TONI ROSSELL	11	12	13	14 1ª REUNIÓ MARINA ESCALA (M.E.) i SUSANNE FIETZ (S.Z.)

Gener 2008				
DILLUNS	DIMARTS	DIMECRES	DIJOUS	DIVENDRES
	1	2	3	4
7	8 2º REUNIÓ INFORMATIVA M.E i S.F	9	10	11
14	15	16 1ª EXTRACCIÓ DE PROVA AL LABORATORI	17 1ª EXTRACCIÓ DE PROVA AL LABORATORI	18
21	22	23	24	25
28	29	30 1ª PREPARACIÓ DE LES MOSTRES	31	

Febrer 2008				
DILLUNS	DIMARTS	DIMECRES	DIJOUS	DIVENDRES
				1
4	5	6	7	8
11	12	13	14	15
18 LECTURA D'INFORMACIÓ METODOLOGIA	19 LECTURA D'INFORMACIÓ ZONA D'ESTUDI	20 LECTURA D'INFORMACIÓ METODOLOGIA	21 LECTURA D'INFORMACIÓ ZONA D'ESTUDI	22 LECTURA D'INFORMACIÓ METODOLOGIA
18 LECTURA D'INFORMACIÓ METODOLOGIA	19 LECTURA D'INFORMACIÓ ZONA D'ESTUDI	20 LECTURA D'INFORMACIÓ METODOLOGIA	21 LECTURA D'INFORMACIÓ ZONA D'ESTUDI	22 LECTURA D'INFORMACIÓ METODOLOGIA
25 LECTURA D'INFORMACIÓ ZONA D'ESTUDI	26 LECTURA D'INFORMACIÓ METODOLOGIA	27 LECTURA D'INFORMACIÓ ZONA D'ESTUDI	28 LECTURA D'INFORMACIÓ METODOLOGIA	29

Març 2008				
DILLUNS	DIMARTS	DIMECRES	DIJOUS	DIVENDRES
3 PREPARACIÓ DE LA 2ª EXTRACCIÓ DE PROVA	4 2ª EXTRACCIÓ DE PROVA	5	6 2ª EVAPORACIÓ i COLUMNACIÓ	7 2º COLUMNACIÓ i EVAPORACIÓ N ₂
10 2ª REDISSOLUCIÓ i FILTRACIÓ	11 PREPARACIÓ DE LA 3ª EXTRACCIÓ DE PROVA	12	13 3º EXTRACCIÓ DE PROVA	14 3ª EVAPORACIÓ i COLUMNACIÓ
17 3ª COLUMNACIÓ i EVAPORACIÓ	18 3ª REDISSOLUCIÓ i FILTRACIÓ	19	20 OBTENCIÓ MOSTRES BAIKAL CORE 01-603-02 (I)	21 OBTENCIÓ MOSTRES BAIKAL CORE 01-603-02 (II)
24 PREPARACIÓ DE LA 1ª EXTRACCIÓ DE LES MOSTRES BAIKAL	25 1ª EXTRACCIÓ MOSTRES DEL BAIKAL	26	27 1º EVAPORACIÓ i COLUMNACIÓ MOSTRES BAIKAL	28 1ª COLUMNACIÓ i EVAPORACIÓ N ₂ MOSTRES BAIKAL
31 1ª REDISSOLUCIÓ i FILTRACIÓ				

Abril 2008				
DILLUNS	DIMARTS	DIMECRES	DIJOUS	DIVENDRES
	1 PREPARACIÓ DE LA 2ª EXTRACCIÓ DE LES MOSTRES BAIKAL	2	3 2ª EXTRACCIÓ MOSTRES DEL BAIKAL	4 2º EVAPORACIÓ i COLUMNACIÓ MOSTRES BAIKAL
7 2ª COLUMNACIÓ i EVAPORACIÓ N ₂ MOSTRES BAIKAL	8 2ª REDISSOLUCIÓ i FILTRACIÓ	9	10 PREPARACIÓ DE LA 3ª EXTRACCIÓ DE LES MOSTRES BAIKAL	11 3ª EXTRACCIÓ MOSTRES DEL BAIKAL
14 3º EVAPORACIÓ i COLUMNACIÓ MOSTRES BAIKAL	15 3ª COLUMNACIÓ i EVAPORACIÓ N ₂ MOSTRES BAIKAL	16	17 3ª REDISSOLUCIÓ i FILTRACIÓ	18 2ª OBTENCIÓ DE LES MOSTRES DEL BAIKAL CORE 01-603-02
21 PREPARACIÓ DE LA 4ª EXTRACCIÓ DE LES MOSTRES BAIKAL	22 4ª EXTRACCIÓ MOSTRES DEL BAIKAL	23	24 4º EVAPORACIÓ i COLUMNACIÓ MOSTRES BAIKAL	25 4ª COLUMNACIÓ i EVAPORACIÓ N ₂ MOSTRES BAIKAL
28 4ª REDISSOLUCIÓ i FILTRACIÓ	29 PREPARACIÓ DE LA 5ª EXTRACCIÓ DE LES MOSTRES BAIKAL	30		

Maig 2008				
DILLUNS	DIMARTS	DIMECRES	DIJOUS	DIVENDRES
			1	2
5 5ª EXTRACCIÓ MOSTRES DEL BAIKAL	6 5º EVAPORACIÓ i COLUMNACIÓ MOSTRES BAIKAL	7	8 5ª COLUMNACIÓ i EVAPORACIÓ N ₂ MOSTRES BAIKAL	9 5ª REDISSOLUCIÓ i FILTRACIÓ
12 REDACCIÓ METODOLOGIA	13 REDACCIÓ METODOLOGIA	14	15 REDACCIÓ METODOLOGIA	16 REDACCIÓ METODOLOGIA
19 REDACCIÓ METODOLOGIA	20 REDACCIÓ METODOLOGIA	21	22 REDACCIÓ METODOLOGIA	23 REDACCIÓ METODOLOGIA
26 INJECCIÓ	27 INJECCIÓ	28	29 INJECCIÓ	30 INJECCIÓ

Juny 2008				
DILLUNS	DIMARTS	DIMECRES	DIJOUS	DIVENDRES
2 INTEGRACIÓ i RECERCA D'INFORMACIÓ	3 INTEGRACIÓ i RECERCA D'INFORMACIÓ	4 INTEGRACIÓ i RECERCA D'INFORMACIÓ	5 INTEGRACIÓ i RECERCA D'INFORMACIÓ	6 INTEGRACIÓ i RECERCA D'INFORMACIÓ
9	10	11	12	13
16	17	18	19	20
23	24 REDACCIÓ RESULTATS i LECTURA D'INFORMACIÓ	25 REDACCIÓ RESULTATS i LECTURA D'INFORMACIÓ	26 REDACCIÓ RESULTATS i LECTURA D'INFORMACIÓ	27 REDACCIÓ RESULTATS i LECTURA D'INFORMACIÓ
30				

Juliol 2008				
DILLUNS	DIMARTS	DIMECRES	DIJOUS	DIVENDRES
	1	2 REDACCIÓ RESULTATS i LECTURA D'INFORMACIÓ	3 REDACCIÓ RESULTATS i LECTURA D'INFORMACIÓ	4 REDACCIÓ RESULTATS i LECTURA D'INFORMACIÓ
7 REDACCIÓ DISCUSSIÓ DE RESULTATS	8 REDACCIÓ DISCUSSIÓ DE RESULTATS	9 REDACCIÓ DISCUSSIÓ DE RESULTATS	10 REDACCIÓ DISCUSSIÓ DE RESULTATS	11 REDACCIÓ DISCUSSIÓ DE RESULTATS
14 REDACCIÓ DISCUSSIÓ DE RESULTATS	15 REDACCIÓ DISCUSSIÓ DE RESULTATS	16 REDACCIÓ DISCUSSIÓ DE RESULTATS	17 REDACCIÓ DISCUSSIÓ DE RESULTATS	18 REDACCIÓ DISCUSSIÓ DE RESULTATS
21 REDACCIÓ DISCUSSIÓ DE RESULTATS	22 REDACCIÓ DISCUSSIÓ DE RESULTATS	23 REDACCIÓ DISCUSSIÓ DE RESULTATS	24 REDACCIÓ DISCUSSIÓ DE RESULTATS	25 REDACCIÓ DISCUSSIÓ DE RESULTATS
28 REDACCIÓ INTRODUCCIÓ	29 REDACCIÓ INTRODUCCIÓ	30 REDACCIÓ INTRODUCCIÓ	31 REDACCIÓ INTRODUCCIÓ	

Agost 2008				
DILLUNS	DIMARTS	DIMECRES	DIJOUS	DIVENDRES
4 REDACCIÓ CONCLUSIONS	5 REDACCIÓ CONCLUSIONS	6 REDACCIÓ CONCLUSIONS	7 REDACCIÓ CONCLUSIONS	8 REDACCIÓ CONCLUSIONS
11 ASPECTES FORMALS PROJECTE	12 ASPECTES FORMALS PROJECTE	13 ASPECTES FORMALS PROJECTE	14 ASPECTES FORMALS PROJECTE	15 ASPECTES FORMALS PROJECTE
18 REDACCIÓ ABSTRACT	19 REDACCIÓ ABSTRACT	20 REDACCIÓ ABSTRACT	21 REDACCIÓ ABSTRACT	22 REDACCIÓ ABSTRACT
25 REDACCIÓ PRESSUPOST I PROGRAMACIÓ	26 REDACCIÓ PRESSUPOST I PROGRAMACIÓ	27 REDACCIÓ PRESSUPOST I PROGRAMACIÓ	28 REDACCIÓ PRESSUPOST I PROGRAMACIÓ	29 REDACCIÓ PRESSUPOST I PROGRAMACIÓ

Taula 8: Programació associada a la realització del projecte final de carrera

8. ANNEXES

8. Annexes

8.1 Resultats dels índexs TEX₈₆, MAAT i BIT

MOSTRES RESOLUCIÓ AUGMENTADA

Columna CN Prevail

Data: 27-28/5/08

Seqüència: 8EM187-8.S i 8EM187-9-S

Mètode: 7EM330-20D

Codi	Mostra	TEX86	BIT	1302,3	1300,3	1298,3	1296,3
011-0301	Josep 6 B (QC)	0,270	0,346	19063690	2800039	852523	181133
011-1701	Josep 6 B (QC)	0,269	0,353	18126513	2735544	870288	135923
011-3601	Josep 6 B (QC)	0,275	0,346	19063690	2800039	852523	207656
Codi	Mostra	TEX86	BIT	1302,3	1300,3	1298,3	1296,3
051-1001	Josep 11B	0,287	0,426	9319881	2927602	1074607	104840
022-0601	Josep 2B	0,543	0,883	73760968	10549894	9937175	1614023
023-0701	Josep 3B	0,239	0,382	12465635	3082434	769008	198100
024-0801	Josep 4B	0,287	0,435	3716610	871806	303199	48498
025-0901	Josep 5B	0,323	0,547	6869972	1980070	765814	180203
011-0301	Josep 6B	0,275	0,346	19063690	2800039	852523	207656
	Josep 7B	0,251	0,347	7439731	1714569	435178	140303
	Josep 8B	0,261	0,355	18063586	3863807	1034602	333465
	Josep 9B	0,270	0,482	19564346	6544111	2109123	312117
	Josep 10B	0,284	0,318	16305478	5266254	1868303	217872
	Josep 11B	0,287	0,427	9317754	2951682	1080903	104840
	Josep 12B	0,304	0,423	28578617	8922841	3386377	513658
	Josep 13B	0,267	0,451	22215725	5783034	1733996	376485
	Josep 14B	0,293	0,501	54173873	12494518	4393829	772792
	Josep 1B2	#iDIV/0!	#iDIV/0!				
	Josep 2B2	0,574	0,863	56534223	8168738	8998567	1288202
	Josep 3B2	0,267	0,441	11853745	3019158	910728	187551
	Josep 4B2	0,313	0,402	7180892	1746332	651536	143835
	Josep 5B2	0,308	0,610	23910612	2445553	888491	198791
	Josep 6B2	0,299	0,534	32938148	4358444	1493569	362242
	Josep 7B2	0,312	0,645	13634700	2510492	935632	204630
	Josep 8B2	0,235	0,446	45529187	8359047	2174130	396326
	Josep 9B2	0,264	0,257	122603453	33907926	10139185	2040640
	Josep 10B2	0,287	0,236	185974729	50950884	17029672	3489631

	Josep 11B2	0,277	0,286	189627269	56343510	17943143	3598241
	Josep 12B2	0,288	0,282	186562142	56006382	19516500	3146306
	Josep 13B2	0,291	0,261	241384435	76747472	26458300	5002562
	Josep 14B2	0,317	0,340	261160889	95655973	39330420	5017969
	Josep 1B3	#iDIV/0!	#iDIV/0!				
	Josep 2B3	0,585	0,857	62066049	8442962	9937381	1369233
	Josep 3B3	0,272	0,369	127752371	41638519	13001905	2564808
	Josep 4B3	0,284	0,228	131705804	40875392	13996040	2248820
	Josep 5B3	0,288	0,301	123278814	34101255	11458247	2349086
	Josep 6B3	0,335	0,440	35517963	7232244	3205128	442008
	Josep 7B3	0,332	0,634	12562259	2440922	974094	241386
	Josep 8B3	0,319	0,525	26057620	3461213	1291368	331160
	Josep 9B3	0,261	0,496	10069317	2178644	655112	113934
	Josep 10B3	0,249	0,461	5923954	1512165	414425	86138
	Josep 11B3	0,242	0,453	7316991	2175576	570525	125330
	Josep 12B3	0,264	0,504	7326921	1902751	558867	125217
	Josep 13B3	0,312	0,459	10157150	2431225	932296	170683
	Josep 14B3	0,277	0,367	7747729	1974079	636585	119603
	Josep 1B4	#iDIV/0!	#iDIV/0!				
	Josep 2B4	0,573	0,885	63933695	10447163	11384665	1840627
	Josep 3B4	0,294	0,401	7186125	1623322	538683	137033
	Josep 4B4	0,241	0,415	7943173	2065762	568617	86044
	Josep 5B4	0,312	0,461	59677155	3190970	1190796	258954
	Josep 6B4	0,313	0,415	12662529	3562779	1373830	246078
	Josep 7B4	0,305	0,429	23807160	6509019	2381965	471829
	Josep 8B4	0,289	0,335	25300200	5712510	1928940	395735
	Josep 9B4	0,295	0,329	17598298	4099536	1413332	299812
	Josep 10B4	0,308	0,423	7696553	2293955	885144	135786
	Josep 11B4	0,299	0,438	20400867	6261566	2300255	376697
	Josep 12B4	0,285	0,431	28291925	8734332	2939132	537826
	Josep 13B4	0,294	0,501	100902787	25757306	9361998	1344788
	Josep 14B4	0,266	0,373	83401238	18741193	5688129	1103556
	Josep 1B5	#iDIV/0!	#iDIV/0!				
	Josep 2B5	0,578	0,856	43212098	7177244	7622674	1575610
	Josep 3B5	0,310	0,439	9870454	2353528	849633	206983
	Josep 4B5	0,333	0,378	322959588	97941508	40703190	8144276
	Josep 5B5	0,316	0,182	20231998	5772908	2227614	445160
	Josep 6B5	0,319	0,326	422878966	154386547	59702258	12701697
	Josep 7B5	0,334	0,360	386176674	147626112	61714243	12369785
	Josep 8B5	0,333	0,356	367206636	128364264	52839132	11171432
	Josep 9B5	0,336	0,285	240151766	95480268	40035891	8242297
	Josep 10B5	0,343	0,330	423756587	136292917	57957951	13064033
	Josep 11B5	0,326	0,247	363760375	135431068	53988971	11576293
	Josep 12B5	0,325	0,333	229229498	61654701	25448492	4216136
	Josep 13B5	0,339	0,348	303498697	99798297	42277181	9010170
	Josep 14B5	0,334	0,410	209306720	72364658	30792276	5573170
	Josep 6B	0,259	0,352	18119030	2733219	804556	151536
	Josep 6B	0,278	0,358	22929778	3709298	1157125	268355
	Josep 6B	0,281	0,361	23856109	3970499	1282747	266368
	Josep 6B	0,283	0,370	26307752	4373549	1341524	380901
	Josep 6B	0,275	0,346	19063690	2800039	852523	207656

1292,3	1292.3reg	1050,1	1048,1	1046,1	1036,1	1034,1
13243582	0	5049948	820693	467451	1344381	813356
12543183	0	4722073	857860	500001	1512641	943675
13243582	0	5049948	820693	467451	1344381	813356

1292,3	1292.3reg	1050,1	1048,1	1046,1	1036,1	1034,1
7453948	0	3456784	491217	300468	1524885	404832
12865513	972103	35819851	1633281	489690	43029131	13605917
9779446	0	3895843	1307749	525163	1511687	477012
3446844	0	1777003	345385	155536	627922	146069
4413819	0	3589125	828728	313559	1147512	474768
13243582	0	5049948	820693	467451	1344381	813356
6961323	0	2437962	494338	245269	807003	363723
14554394	0	5529522	992613	350561	1716913	589017
14593793	0	9302142	788960	519420	3109999	1033009
16530780	0	5138470	638192	501453	1923217	603306
7398313	0	3442278	464981	306198	1527873	404832
31389807	0	15719081	1596934	931205	5252290	2316153
22739502	0	12235158	1636984	1057034	4768944	1624499
44240538	0	30031765	2415043	1445690	11332243	4751914
10831446	721553	26664478	2068940	341826	28515490	11980849
7140445	0	3802066	451886	161542	1253791	351056
5675973	0	2535117	347474	152521	902267	205188
7531458	0	8211250	1846018	1008253	2664501	1320803
14142325	0	10121507	2000106	1246772	4294673	1177896
8331408	0	10517515	1546878	1074688	3421670	1188941
23547081	0	12127768	1807980	1414646	4386239	1760528
125769184	0	27951865	4103832	2641191	10346774	5171634
161807583	0	34134557	6521984	4183147	10615654	6422756
180378681	0	47721689	9024337	5431191	16824382	8993273
180833817	0	48932571	8581569	5366091	15636500	8769795

241403435	0	59297376	9539397	4311269	18103199	12771514
242376515	0	81225020	11286933	6600603	28237257	21373634
13473148	584442	24243815	1764199	212089	41179118	15815010
126086744	0	45208858	8073190	4356865	17782250	10388837
131124278	0	26816369	4648475	2822141	7745564	5536184
124453603	0	35844564	5248721	2613485	12147126	6147465
21121976	0	10815803	1667560	1365276	3585669	1493188
8312367	0	10284280	1307127	1001511	3004912	1111154
12799166	0	9212842	1670076	631397	3498288	1085604
5516783	0	3990255	340248	133118	995222	340550
4339942	0	2480001	314174	134842	913173	220254
6183795	0	3352552	577621	259162	1292086	326940
4882077	0	3337459	1137782	349893	1101074	356224
7060333	0	4030061	700533	218041	1351837	395215
7139139	0	2818974	321784	73203	885599	189091
12197237	815687	33812117	2348905	376654	39527403	18588974
6536719	0	2967436	662864	244087	947330	277475
6223022	0	2820698	813542	292926	1062953	408757
9510488	0	5786783	1281864	507183	1520706	580579
9345429	0	4715159	665182	325305	1151913	500496
19396711	0	10799015	945138	388196	2589398	1067767
19343609	0	6839813	747539	416135	1972428	676523
13495438	0	4465458	740691	537384	1441306	493554
6470461	0	3172873	322194	179874	1175466	407790
20923242	0	10760847	1389145	699691	4226490	1240182
29158327	0	14769736	1570147	1209206	5383218	1444550
72439963	0	46493277	8042356	5002515	15889990	9716877
53453822	0	21095515	3051266	1849070	6403346	2674361
9117859	613809	18304476	1988632	165493	24805773	10172678
8584643	0	4552354	492295	188736	1418516	379830
269965422	0	112155153	13422197	6506781	32683277	19577000
23278939	0	3461133	328363	160687	1151452	514731
389998023	0	135456056	11987170	6383618	35811796	16322599
373843768	0	151752840	17738253	8140505	38416807	23096022
328431725	0	130348770	14997734	7245769	34158821	18411341
268186830	0	72828867	7439140	3849858	22031733	10346826
402937641	0	136531841	12332216	6421127	40577939	20193934
368475404	0	83805422	9098524	4315888	24713716	14521365
193710536	0	63535831	7146373	4250614	20868571	12944374
300249507	0	112736515	13594067	7386753	30409570	20731725
184928090	0	85791627	10415199	6786154	26840698	15259784
12496289	0	4689550	961662	462986	1512641	926728
15617499	0	5914772	1217255	564484	1974169	1299832
16971733	0	6646438	1347923	687102	2053969	1327712
17521714	0	7341324	1519288	689810	2005707	1508460
13243582	0	5049948	820693	467451	1344381	813356

1032,1	1022,1	1020,1	1018,1	CBT	MBT	MAAT
234719	613557	163248	145101	0,30208044	0,1019932	- 3,82479225
241135	613166	187069	169791	0,27415954	0,10619663	- 3,35356041
234719	613557	163248	145101	0,30208044	0,1019932	- 3,82479225

1032,1	1022,1	1020,1	1018,1	CBT	MBT	MAAT
				0,60586055	0,13013233	- 5,25817987
177664	561437	112204	193204	0,41860078	0,28048861	4,01051295
1060809	18326576	9796148	2016012	0,55368273	0,1052394	- 6,01496348
160483	626985	120658	105195	0,60662043	0,09919524	- 6,81213906
52075	244960	69872	0	0,46060461	0,12259766	- 4,27677035
150788	590854	127149	108296	0,30208044	0,1019932	- 3,82479225
234719	613557	163248	145101	0,4506557	0,12844323	- 3,89146953
97373	448299	81003	59799	0,54472462	0,10606065	- 5,89014274
160444	774027	121605	120560	0,51953618	0,10585149	- 5,66508856
215851	1182946	264825	184301	0,54412668	0,09836247	- 6,26946102
187877	646949	130928	132567	0,60829896	0,12393743	- 5,59072386
187146	546015	106245	166474	0,42939277	0,10603393	- 4,81312574
675654	2039609	396835	463790	0,51155621	0,11043948	- 5,36107643
699178	1651708	352575	524676	0,3844562	0,09738688	-

						4,82532136
909899	3059271	1186224	914800	#jDIV/0!	#jDIV/0!	#jDIV/0!
				0,32967267	0,27433695	4,53440801
1253268	12894584	7402702	1603254	0,61715576	0,11371843	-
67092	572296	89870	45479	0,67727793	0,11054037	6,18448481
90817	384219	65287	28861	0,35297457	0,09635346	-
561928	893765	257767	417915	0,6216168	0,12135244	6,90553006
534280	1759737	269059	404129	0,48659947	0,09627893	-
589939	1165698	307171	356775	0,47901134	0,15422094	5,84449493
923857	2446039	507008	689228	0,37362483	0,14839264	-
2061885	5280619	1439283	1469252	0,30036777	0,12397797	2,86770925
2482177	5161604	1477911	1738506	0,35965089	0,12372521	-
3299568	7581614	1668898	2569281	0,31587824	0,11539092	3,27647552
3244844	6476983	1915313	2571997	0,22917503	0,11554691	-
3686019	7937651	2591631	2505039	0,21225999	0,1538188	2,46544077
6911913	15198224	5269459	5060977	#jDIV/0!	#jDIV/0!	-
				0,36650037	0,27246919	0,39369082
1344166	15492925	8555718	1817221	0,34968849	0,17101373	4,09668095
3895749	10811575	2392720	3070989	0,25530812	0,13019897	-
1881363	4165912	1080760	1531837	0,35595392	0,13413888	1,97718243
2445135	5651354	1694574	1762593	0,46405466	0,16115903	-
830053	2226411	503347	638343	0,48626173	0,09365598	2,72122535
451790	1110461	232067	316012	0,57294994	0,11613801	-
507571	1437506	233889	321691	0,53195671	0,09611378	2,38095973
54873	446811	83111	45074	0,65942762	0,09535578	-
50575	321969	50322	27312	0,64870644	0,09920958	7,49785905
97407	473364	69474	55466	0,56858468	0,10404749	-
107729	512390	79463	90736	0,61161885	0,1058432	6,21389218
47861	599413	81978	45903	0,74910778	0,11532085	-
30140	438107	46785	20968	#jDIV/0!	#jDIV/0!	7,33811507
				0,30566979	0,30716996	#jDIV/0!
1795129	20535097	11123144	1998680	0,63252811	0,10430081	6,40048519
73524	455939	49574	43738	0,53644148	0,11575529	-
						5,32796315

119619	532110	55049	65602	0,52636548	0,10950675	- 5,54617993
230668	835159	120529	160001	0,48512566	0,12781186	- 4,24533179
166054	754940	123514	113511	0,45966408	0,09773621	- 5,51104848
261205	1203612	248427	156249	0,53263169	0,10796544	- 5,68183407
253215	915725	170682	122702	0,54449956	0,11703849	- 5,33914618
218530	708012	119927	124967	0,50035656	0,10530202	- 5,51323302
127163	387824	86160	114204	0,58528722	0,09798924	- 6,67297352
396065	1326610	202758	359326	0,62199241	0,111501	- 6,34057891
675306	1961740	309318	626644	0,34027846	0,16510937	- -1,0261351
4054413	10278161	2236609	3092832	0,48603734	0,15965585	- 2,66165672
1140779	4235984	800016	1039524	#jDIV/0!	#jDIV/0!	#jDIV/0!
				0,33374072	0,29396985	5,47801677
808964	11038652	6449231	1335112	0,65657672	0,12300005	- 6,08898966
84380	741030	96366	56715	0,31453585	0,15063065	- 1,50937761
6342016	19376039	5655635	5349214	0,40553947	0,14632018	- 2,57578503
142190	574517	163681	150343	0,39150432	0,1260769	- -3,4567202
5401496	17719322	5409516	4807215	0,2941181	0,12491653	- 2,60417788
6435428	19708578	6432910	6101214	0,3387661	0,11922701	- 3,30611272
5978668	16825063	4959095	4519691	0,39514289	0,147517	- 2,41873612
3007561	12129381	3405911	3045230	0,34602218	0,14909312	- 1,88065143
6538113	20959580	7546791	6823557	0,28753696	0,14253261	- 1,66184032
4385134	12645561	4747738	3915843	0,27295881	0,1794281	- 0,31924035
5129652	12328152	4762276	5114126	0,21707006	0,14990484	- 0,63436325
6589118	17046636	8057035	5650027	0,33368083	0,15776713	- 1,33155916
5938219	15944619	4583517	4776384	0,2805462	0,10325203	- 3,56050531
246879	597548	179323	167615	0,2629195	0,10634961	- 3,24081665
286423	813439	221809	207589	0,2735029	0,10028901	- -3,6428017
320384	874434	232300	176162	0,21920874	0,10709063	- 2,79507021
393186	955900	279339	264167	0,30208044	0,1019932	- 3,82479225

8.2 Resultats Convertits a Temperatura

8.2.1 Resolució augmentada

	ka	BIT	LST	MAAT	Resultats Josep
52	7,9	0,378	6,462	-1,509	
54	8,1	0,182	5,603	-2,576	
58	8,6	0,326	5,750	-3,457	
62	9,0	0,360	6,534	-2,604	
64	9,3	0,356	6,460	-3,306	
68	9,7	0,285	6,623	-2,419	
72	10,9	0,330	6,978	-1,881	
74	11,3	0,247	6,116	-1,662	
78	12,2	0,333	6,044	0,319	
82	13,4	0,348	6,814	-0,634	
84	13,9	0,410	6,550	-1,332	
88	15,0	0,369	3,269	-0,819	
92	15,6	0,501	4,401	-1,026	
94,5	15,8	0,340	5,619	-0,394	
98	16,2	0,261	4,250	-2,465	
102	16,5	0,284	3,807	-3,280	
104	16,7	0,228	3,916	-1,977	
108	16,9	0,301	4,116	-2,721	
112	17,4	0,373	2,947	-2,662	
114	17,6	0,440	6,591	-2,381	
118	18,8	0,634	6,443	-5,964	
124	18,7	0,525	5,745	-5,650	
128	19,1	0,610	5,146	-4,583	
144,9	23,0	0,496	2,679	-6,268	
145,9	23,2	0,441	2,986	-6,184	
146,9	23,5	0,402	5,417	-6,906	
147,9	23,7	0,461	2,037	-7,498	
149,9	24,2	0,453	1,702	-7,205	
150,9	24,5	0,504	2,866	-6,214	
151,9	24,7	0,382	1,517	-6,015	
152,9	25,0	0,459	5,373	-6,526	
154,9	25,5	0,367	3,524	-7,338	
155,9	25,7	0,439	5,255	-6,089	
156,9	26,0	0,435	4,076	-6,812	
157,9	26,2	0,401	4,416	-6,799	
159,9	26,7	0,415	1,613	-5,328	
160,9	27,0	0,547	5,963	-4,277	
161,9	27,2	0,461	5,389	-5,546	
162,9	27,5	0,415	5,398	-4,245	
164,9	28,0	0,429	4,990	-5,511	
165,9	28,2	0,346	3,402	-3,825	
166,9	28,5	0,335	4,171	-5,682	
170,9	29,2	0,347	2,173	-3,891	
174,9	29,9	0,355	2,710	-5,890	
176,9	30,3	0,329	4,459	-5,339	
180,9	31,0	0,482	3,161	-5,665	
184,9	32,9	0,318	3,881	-6,269	

186,9	33,8	0,423	5,157	-5,513
190,9	34,7	0,427	4,031	-5,258
194,9	35,1	0,438	4,710	-6,673
196,9	35,3	0,423	4,955	-4,813
200,9	35,7	0,451	3,019	-5,361
204,9	36,1	0,501	4,344	-4,825
206,9	36,3	0,431	3,933	-6,341

8.2.2 Escala *et al.*, (r.p.n) + Resolució augmentada

Resultats Integrats			
edat refinada ka = kyr BP	LST	MAAT 2	bit
0,000	6,584	-6,439	0,298
0,394	7,524	-6,226	0,296
0,985	8,198	-5,753	0,301
1,576	6,870	-5,525	0,300
2,166	7,495	-5,574	0,320
2,757	7,647	-5,673	0,359
3,151	6,430	-5,309	0,401
4,108	6,315	-4,654	0,388
4,439	7,116	-2,915	0,564
4,669	6,693	-1,406	0,407
5,159	6,744	-2,729	0,333
5,486	7,344	-2,062	0,360
5,977	7,715	-4,071	0,296
6,460	8,441	-5,410	0,303
7,185	8,312	-3,600	0,332
7,656	7,027	-3,424	0,349
7,886	6,462	-1,509	0,378
8,117	5,603	-2,576	0,182
8,347	8,439	-4,450	0,335
8,578	5,750	-3,457	0,326
8,808	7,173	-3,932	0,331
9,039	6,534	-2,604	0,360
9,269	6,460	-3,306	0,356
9,499	7,342	-4,177	0,366
9,730	6,623	-2,419	0,285
10,395	6,675	-3,770	0,330
10,854	6,978	-1,881	0,330
11,313	6,116	-1,662	0,247
11,771	7,908	-3,264	0,311
12,230	6,044	0,319	0,333
12,803	7,468	-1,945	0,336
13,358	6,814	-0,634	0,348
13,912	6,550	-1,332	0,410
14,467	8,267	-2,895	0,386
15,022	3,269	-0,819	0,369
15,440	9,285	-2,463	0,430
15,620	4,401	-1,026	0,501
15,845	5,619	-0,394	0,340
15,981	6,903	-1,804	0,353

16,161	4,250	-2,465	0,261
16,341	5,195	-2,758	0,326
16,5	3,807	-3,280	0,284
16,701	3,916	-1,977	0,228
16,755	4,727	-2,849	0,288
16,887	4,116	-2,721	0,301
17,125	5,920	-3,620	0,347
17,354	2,947	-2,662	0,373
17,583	6,591	-2,381	0,440
17,812	9,105	-6,677	0,501
18,232	6,706	-5,860	0,703
18,653	5,745	-5,650	0,525
18,844	6,443	-5,964	0,634
18,865	7,598	-4,983	0,608
19,101	5,146	-4,583	0,610
19,337	5,947	-6,440	0,367
20,470	7,869	-4,460	0,428
20,733	6,605	-3,813	0,246
20,995	5,528	-5,574	0,252
21,258	6,257	-6,423	0,433
21,521	4,481	-8,910	0,646
21,783	5,036	-7,116	0,499
22,046	3,989	-7,558	0,520
22,304	5,993	-8,518	0,510
22,539	3,006	-7,405	0,522
22,773	4,600	-9,617	0,563
23,008	2,679	-6,268	0,496
23,243	2,986	-6,184	0,441
23,477	5,417	-6,906	0,402
23,712	2,037	-7,498	0,461
23,950	-2,324	-11,061	0,528
24,203	1,702	-7,205	0,453
24,455	2,866	-6,214	0,504
24,708	1,517	-6,015	0,382
24,961	5,373	-6,526	0,459
25,214	2,216	-6,862	0,462
25,466	3,524	-7,338	0,367
25,719	5,255	-6,089	0,439
25,972	4,076	-6,812	0,435
26,225	4,416	-6,799	0,401
26,477	2,303	-8,065	0,637
26,730	1,613	-5,328	0,415
26,983	5,963	-4,277	0,547
27,236	5,389	-5,546	0,461
27,489	5,398	-4,245	0,415
27,741	5,862	-8,048	0,416
27,994	4,990	-5,511	0,429
28,247	3,402	-3,825	0,346
28,500	4,171	-5,682	0,335
28,881	2,864	-7,736	0,405
29,233	2,173	-3,891	0,347
29,585	2,958	-3,629	0,343

29,938	2,710	-5,890	0,355
30,290	4,459	-5,339	0,329
30,642	4,244	-4,020	0,343
30,994	3,161	-5,665	0,482
31,943	6,093	-4,691	0,273
32,850	3,881	-6,269	0,318
33,757	5,157	-5,513	0,423
34,539	3,989	-6,250	0,254
34,731	4,031	-5,258	0,427
34,922	2,887	-5,708	0,350
35,114	4,710	-6,673	0,438
35,305	4,955	-4,813	0,423
35,496	5,788	-4,394	0,322
35,688	3,019	-5,361	0,451
35,879	5,315	-4,920	0,461
36,071	4,344	-4,825	0,501
36,262	3,933	-6,341	0,431
36,454	4,251	-2,675	0,430
36,836	6,958	-6,702	0,483
37,411	8,202	-7,406	0,515
37,793	7,510	-5,090	0,702
38,420	7,640	-8,185	0,604
38,975	7,256	-8,472	0,630
39,806	7,814	-2,723	0,638
40,348	6,580	-7,641	0,605
41,159	6,984	-5,999	0,552
41,701	6,458	-7,099	0,549
42,536	7,404	-4,304	0,714
43,104	6,823	-8,181	0,623
43,955	6,322	-6,822	0,740
44,522	7,670	-7,936	0,620
45,374	8,899	-4,991	0,691
45,941	8,208	-5,510	0,628
46,840	9,347	-5,891	0,576
47,719	10,143	-4,800	0,749
48,599	4,315	-6,336	0,764
49,478	9,575	-8,491	0,667
50,357	7,594	-7,245	0,640
51,455	7,067	-9,100	0,797
52,799	11,422	-7,601	0,630
53,695	9,031	-6,805	0,723
54,823	5,275	-6,078	0,708
55,977	6,412	-5,427	0,630
57,132	2,187	-5,849	0,538

8.3 Fiabilitat de les dades (LST)

Prova T (resolució cada 5 Kanys)

Estadísticos de grupo

resolució cada 5000 anys	Metodologia	N	Media	Desviación típ.	Error típ. de la media
menys de 7 fins a 12 Kanys	LSTjosep	8	6,3157	,46128	,16309
	Marina	6	7,4273	,64070	,26157
de 12,01 fins a 17 Kanys	LSTjosep	10	4,8786	1,26126	,39885
	Marina	6	6,9742	1,75938	,71826
de 17,01 a 22 Kanys	LSTjosep	5	5,3745	1,47518	,65972
	Marina	11	6,4593	1,33305	,40193
de 22,01 fins a 27 Kanys	LSTjosep	14	3,5304	1,56157	,41735
	Marina	6	3,6845	1,46866	,59958
de 27,01 fins a 32 Kanys	LSTjosep	9	3,9837	1,18124	,39375
	Marina	5	4,4043	1,53825	,68793
fins a 38 Kanys	LSTjosep	8	4,2539	,69062	,24417
	Marina	7	5,3415	1,82747	,69072

Prueba de muestras independientes

			Prueba de Levene para la igualdad de varianzas		Prueba T para la igualdad de medias						
			F	Sig.	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	Error típ. de la diferencia	95% Intervalo de confianza para la diferencia	
										Inferior	Superior
resolució cada 5000 anys menys de 7 fins a 12 Kanys	LSTjosep	Se han asumido varianzas iguales	,699	,420	-3,788	12	,003	-1,11158	,29341	-1,75086	-,47229
		No se han asumido varianzas iguales			-3,606	8,704	,006	-1,11158	,30824	-1,81251	-,41064
de 12,01 fins a 17 Kanys	LSTjosep	Se han asumido varianzas iguales	,565	,465	-2,782	14	,015	-2,09555	,75333	-3,71129	-,47982
		No se han asumido varianzas iguales			-2,551	8,129	,034	-2,09555	,82157	-3,98486	-,20625
de 17,01 a 22 Kanys	LSTjosep	Se han asumido varianzas iguales	,011	,918	-1,462	14	,166	-1,08474	,74171	-2,67554	,50606
		No se han asumido varianzas iguales			-1,404	7,128	,202	-1,08474	,77251	-2,90483	,73535
de 22,01 fins a 27 Kanys	LSTjosep	Se han asumido varianzas iguales	,194	,665	-,206	18	,839	-,15409	,74965	-1,72904	1,42087
		No se han asumido varianzas iguales			-,211	10,106	,837	-,15409	,73053	-1,77949	1,47132
de 27,01 fins a 32 Kanys	LSTjosep	Se han asumido varianzas iguales	,701	,419	-,575	12	,576	-,42054	,73129	-2,01388	1,17281
		No se han asumido varianzas iguales			-,531	6,691	,613	-,42054	,79264	-2,31252	1,47145
fins a 38 Kanys	LSTjosep	Se han asumido varianzas iguales	5,084	,042	-1,567	13	,141	-1,08758	,69402	-2,58691	,41175
		No se han asumido varianzas iguales			-1,485	7,493	,178	-1,08758	,73261	-2,79708	,62192

Temperatura de l'aire (MAAT) del llac Baikal

Prova T (resolució cada 5 Kanys)

Estadísticos de grupo

resolució cada 5000 anys			Metodologia	N	Media	Desviació típ.	Error típ. de la media
menys de 7 fins a 12 Kanys	MAATjosep	Josep	8	-2,4267	,71841	,25400	
		Marina	6	-3,8361	,44813	,18295	
de 12,01 fins a 17 Kanys	MAATjosep	Josep	10	-1,4329	1,14382	,36171	
		Marina	6	-2,4523	,47426	,19361	
de 17,01 a 22 Kanys	MAATjosep	Josep	5	-4,2478	1,66014	,74244	
		Marina	11	-5,8070	1,55523	,46892	
de 22,01 fins a 27 Kanys	MAATjosep	Josep	14	-6,3900	,84732	,22646	
		Marina	6	-8,0043	,97255	,39704	
de 27,01 fins a 32 Kanys	MAATjosep	Josep	9	-5,0661	,83023	,27674	
		Marina	5	-5,6248	2,10708	,94231	
fins a 38 Kanys	MAATjosep	Josep	8	-5,6317	,71120	,25145	
		Marina	7	-5,4363	1,59151	,60153	

Prueba de muestras independientes

			Prueba de Levene para la igualdad de varianzas		Prueba T para la igualdad de medias						
			F	Sig.	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	Error típ. de la diferencia	95% Intervalo de confianza para la diferencia	
										Inferior	Superior
resolució cada 5000 anys											
menys de 7 fins a 12 Kanys	MAATjosep	Se han asumido varianzas iguales	1,299	,277	4,208	12	,001	1,40947	,33498	,67960	2,13934
		No se han asumido varianzas iguales			4,503	11,728	,001	1,40947	,31302	,72569	2,09325
de 12,01 fins a 17 Kanys	MAATjosep	Se han asumido varianzas iguales	5,213	,039	2,056	14	,059	1,01937	,49569	-,04377	2,08252
		No se han asumido varianzas iguales			2,485	12,978	,027	1,01937	,41027	,13289	1,90585
de 17,01 a 22 Kanys	MAATjosep	Se han asumido varianzas iguales	,165	,691	1,823	14	,090	1,55914	,85538	-,27546	3,39374
		No se han asumido varianzas iguales			1,776	7,359	,117	1,55914	,87812	-,49691	3,61518
de 22,01 fins a 27 Kanys	MAATjosep	Se han asumido varianzas iguales	,158	,696	3,743	18	,001	1,61435	,43129	,70823	2,52046
		No se han asumido varianzas iguales			3,532	8,439	,007	1,61435	,45708	,56977	2,65892
de 27,01 fins a 32 Kanys	MAATjosep	Se han asumido varianzas iguales	21,293	,001	,719	12	,486	,55865	,77678	-1,13380	2,25110
		No se han asumido varianzas iguales			,569	4,702	,596	,55865	,98211	-2,01479	3,13209
fins a 38 Kanys	MAATjosep	Se han asumido varianzas iguales	3,777	,074	-,314	13	,758	-,19540	,62136	-1,53776	1,14696
		No se han asumido varianzas iguales			-,300	8,069	,772	-,19540	,65197	-1,69662	1,30582

Índex BIT del llac Baikal

Prova T (resolució cada 5 Kanys)

Estadístics de grup

resolució cada 5000 anys	Metodologia	N	Media	Desviación típ.	Error típ. de la media
menys de 7 fins a 12 Kanys	BITjosep	Josep	8	,3080	,06620
	Marina	6	,3369	,01888	,02340
de 12,01 fins a 17 Kanys	BITjosep	Josep	10	,3375	,07823
	Marina	6	,3530	,04952	,02474
de 17,01 a 22 Kanys	BITjosep	Josep	5	,5164	,11078
	Marina	11	,4574	,15180	,04954
de 22,01 fins a 27 Kanys	BITjosep	Josep	14	,4429	,04944
	Marina	6	,5175	,03259	,01321
de 27,01 fins a 32 Kanys	BITjosep	Josep	9	,3888	,05869
	Marina	5	,4287	,12126	,01956
fins a 38 Kanys	BITjosep	Josep	8	,4265	,05084
	Marina	7	,3676	,09136	,01797

Prueba de muestras independientes

			Prueba de Levene para la igualdad de varianzas		Prueba T para la igualdad de medias						
			F	Sig.	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	Error típ. de la diferencia	95% Intervalo de confianza para la diferencia	
										Inferior	Superior
resolució cada 5000 anys											
menys de 7 fins a 12 Kanys	BITjosep	Se han asumido varianzas iguales	6,483	,026	-1,026	12	,325	-,02883	,02809	-,09003	,03237
		No se han asumido varianzas iguales			-1,170	8,461	,274	-,02883	,02464	-,08512	,02746
de 12,01 fins a 17 Kanys	BITjosep	Se han asumido varianzas iguales	,715	,412	-,433	14	,671	-,01552	,03581	-,09233	,06130
		No se han asumido varianzas iguales			-,486	13,887	,635	-,01552	,03195	-,08409	,05306
de 17,01 a 22 Kanys	BITjosep	Se han asumido varianzas iguales	,714	,412	,773	14	,452	,05894	,07621	-,10452	,22240
		No se han asumido varianzas iguales			,874	10,640	,402	,05894	,06745	-,09013	,20801
de 22,01 fins a 27 Kanys	BITjosep	Se han asumido varianzas iguales	1,365	,258	-3,369	18	,003	-,07463	,02215	-,12117	-,02810
		No se han asumido varianzas iguales			-3,980	14,357	,001	-,07463	,01875	-,11476	-,03451
de 27,01 fins a 32 Kanys	BITjosep	Se han asumido varianzas iguales	1,387	,262	-,844	12	,415	-,03996	,04732	-,14306	,06315
		No se han asumido varianzas iguales			-,693	5,066	,519	-,03996	,05765	-,18758	,10766
fins a 38 Kanys	BITjosep	Se han asumido varianzas iguales	5,869	,031	1,572	13	,140	,05890	,03748	-,02206	,13987
		No se han asumido varianzas iguales			1,513	9,118	,164	,05890	,03893	-,02898	,14679

Temperatura superficial de l'aigua

Prueba T (resolució 20 Kanys)

Estadísticos de grupo

resolució cada 20. 000 anys	Metodologia	N	Media	Desviación típ.	Error típ. de la media
de 7 fins a 27 Kanys	LSTjosep Josep	37	4,7462	1,65633	,27230
	Marina	29	6,1920	1,86532	,34638
dels 27,01 fins al 40 Kanys	LSTjosep Josep	17	4,1109	,96211	,23335
	Marina	12	4,9510	1,70732	,49286

Prueba de muestras independientes

			Prueba de Levene para la igualdad de varianzas		Prueba T para la igualdad de medias							
			F	Sig.	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	Error típ. de la diferencia	95% Intervalo de confianza para la diferencia		
										Inferior	Superior	
resolució cada 20. 000 anys	de 7 fins a 27 Kanys	LSTjosep	Se han asumido varianzas iguales	,048	,827	-3,330	64	,001	-1,44577	,43423	-2,31324	-,57830
			No se han asumido varianzas iguales			-3,281	56,514	,002	-1,44577	,44060	-2,32822	-,56332
	dels 27,01 fins al 40 Kanys	LSTjosep	Se han asumido varianzas iguales	6,298	,018	-1,691	27	,102	-,84010	,49679	-1,85943	,17922
			No se han asumido varianzas iguales			-1,541	15,934	,143	-,84010	,54531	-1,99650	,31629

Temperatura de l'aire (MAAT) del llac Baikal

Prova T (resolució 20 Kanys)

Estadístics de grup

resolució cada 20. 000 anys	Metodologia	N	Media	Desviación típ.	Error típ. de la media
de 7 fins a 27 Kanys	MAATjosep Josep	37	-3,9038	2,36512	,38882
	Marina	29	-5,1598	2,22562	,41329
dels 27,01 fins al 40 Kanys	MAATjosep Josep	17	-5,3323	,80661	,19563
	Marina	12	-5,5149	1,73363	,50045

Prueba de muestras independientes

resolució cada 20. 000 anys			Prueba de Levene para la igualdad de varianzas		Prueba T para la igualdad de medias						
			F	Sig.	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	Error típ. de la diferencia	95% Intervalo de confianza para la diferencia	
										Inferior	Superior
de 7 fins a 27 Kanys	MAATjosep	Se han asumido varianzas iguales	,613	,437	2,197	64	,032	1,25595	,57170	,11385	2,39805
		No se han asumido varianzas iguales			2,213	61,828	,031	1,25595	,56744	,12159	2,39031
dels 27,01 fins al 40 Kanys	MAATjosep	Se han asumido varianzas iguales	11,909	,002	,382	27	,706	,18256	,47841	-,79905	1,16417
		No se han asumido varianzas iguales			,340	14,388	,739	,18256	,53733	-,96700	1,33212

Índex BIT

Prova T (resolució 20 Kanys)

Estadísticos de grupo

resolució cada 20. 000 anys	Metodologia	N	Media	Desviación típ.	Error típ. de la media
de 7 fins a 27 Kanys	BITjosep	Josep	37	,3952	,10082
		Marina	29	,4233	,11807
dels 27,01 fins al 40 Kanys	BITjosep	Josep	17	,4065	,05682
		Marina	12	,3931	,10436

Prueba de muestras independientes

			Prueba de Levene para la igualdad de varianzas		Prueba T para la igualdad de medias						
			F	Sig.	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	Error típ. de la diferencia	95% Intervalo de confianza para la diferencia	
										Inferior	Superior
resolució cada 20. 000 anys	de 7 fins a 27 Kanys	BITjosep	1,627	,207	-1,044	64	,301	-,02814	,02696	-,08200	,02572
		No se han asumido varianzas iguales			-1,024	55,143	,310	-,02814	,02748	-,08322	,02694
	dels 27,01 fins al 40 Kanys	BITjosep	3,152	,087	,448	27	,658	,01346	,03005	-,04819	,07511
		No se han asumido varianzas iguales			,406	15,616	,690	,01346	,03313	-,05691	,08383

9. Bibliografia i referències

9. Bibliografia i referències

- Beck, J. W., R. L. Edwards, E. Ito, F. W. Taylor, J. Recy, F. Rougerie, P. Joannot, and C. Henin (1992), Sea-Surface Temperature from Coral Skeletal Strontium Calcium Ratios, *Science*, 257, 644-647.
- Bolgrien D.W., Granin N.G., Levin L. Surface temperature dynamics of Lake Baikal observed from AVHRR images. // Photogrammetric Engineering & Remote Sensing; 1995; 61(2): 211-216.
- Boës, X., Piotrowska, N., Fagel, N., 2005. High-resolution diatom/clay record in Lake Baikal from grey scale, and magnetic susceptibility over Holocene and Termination I. *Global and Planetary Change* 46(1-4), 299.
- Bradbury, J.P., Bezrukova, Y.V., Chernyaeva, G.P., Colman, S.M., Khursevich, G.K., King, J., Likhoshway, Y.V., 1994. A synthesis of post-*Glacial* diatom records from Lake Baikal. *Journal Of Paleolimnology* 10, 213-252.
- Barns, S. M., C. F. Delwiche, J. D. Palmer, and N. R. Pace (1996), Perspectives on archaeal diversity, thermophily and monophyly from environmental rRNA sequences, *Proc. Natl. Acd. Sci. USA*, 93, 9188-9193.
- Carter, S.J., Colman, S.M., 1994. Biogenic Silica In Lake Baikal Sediments - Results From 1990-1992 American Cores. *Journal Of Great Lakes Research* 20(4), 751-760.
- CLIMAP-Project Members (1981) Seasonal reconstruction of earth's Surface at the last *Glacial Maximum*. *Geol. Soc. Amer. Map and Chart Series* MC-36.
- Colman, S.M., Peck, J.A., Karabanov, E.B., Carter, S.J., Bradbury, J.P., King, J.W., Williams, D.F., 1995. Continental Climate Response To Orbital Forcing From Biogenic Silica Records In Lake Baikal. *Nature* 378(6559), 769-771.
- Colman S.M., Carter S.J., Peck J.A., King J.W., Karabanov E.B., Williams D.F. The last 250 000 years of continental climate and diatom productivity at Lake Baikal, Siberia [submitted for publication]. // GSA Meetings: abstract; New Orleans; 1995

- Charlet, F., Fagel, N., De Batist, M., Hauregard, F., Minnebo, B., Meischner, D., 2005. Sedimentary dynamics on isoLated highs in Lake Baikal: evidence from detailed high-resolution geophysical data and sediment cores. *Global and Planetary Change* 46(1-4), 125.
- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Svelnbjörnsdottir, A.E., Jouzel, J., Bond, G. Evidence for general instability of past climate from a 250 Kyears-*Nature*; Jul 15, 1993; 364, 6434; ProQuest Health and Medical Complete pag. 218
- Damste, J.S.S., Rijpstra, W.I.C., Hopmans, E.C., Prahl, F.G., Wakeham, S.G., Schouten, S., 2002. Distribution of membrane lipids of planktonic Crenarchaeota in the Arabian sea water column. *APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY* 68(6), 2997-3002.
- Delgado de la Torre, R. (2004) *Iniciación a la probabilidad estadística*. 312 pag.
- DeLong, E.F., King, L.L., Massana, R., Cittone, H., Murray, A., Schleper, C. i Wakeham, S.G., 1998. Dibiphytanyl ether lipids in nonthermophilic crenarchaeotes. *Applied And Environmental Microbiology* 64(3), 1133-1138.
- Demory, F., Nowaczyk, N.R., Witt, A., Oberhansli, H., 2005. High-resolution magneto stratigraphy of *Late* quaternary sediments from Lake Baikal, Siberia: timing of intracontinental paleoclimatic responses. *Global And Planetary Change* 46(1-4), 167-186.
- Demske, D., Heumann, G., Granoszewski, W., Nita, M., Mamakowa, K., Tarasov, P.E., Oberhansli, H., 2005. *Late Glacial* and Holocene vegetation and regional climate variability evidenced in high-resolution pollen records from Lake Baikal. *Global And Planetary Change* 46(1-4), 255-279
- DeRosa, M. i Gambacorta, A., 1988. The lipids of archaeabacteria. *Progress in Lipid Research*. 27. 153-175.

- Elderfield, H. and G. Ganssen (2000), Past temperature and $\delta^{18}\text{O}$ of surface ocean waters inferred from foraminiferal Mg/Ca ratios, *Nature*, 405, 442-445.
- Escala, M., Rosell-Melé, A., Masqué, P. (2006) Rapid screening of glycerol dialkyl glycerol tetraethers in continental Eurasia samples using HPLC/APCI-ion trap mass spectrometry
- Escala, M., Oberhanhansli, H., Sturm, M., Rosell-Melé, A. (2006) Flux of glycerol tetraethers in the water column and sediments of lake Baikal.
- Escala, M., Rosell-Melé, A. (2008) [en preparació] Analytical considerations for the use of the paleothermometer TEX₈₆ : sample clean-up, liquid chromatography and mass spectrometer design^{***},
- Gliozzi, A., Paoli, G., DeRosa, M. i Gambacorta, A., 1983. Effect of isoprenoid cyclization on the transition temperature of lipids in thermophilic archaeobacteria. *Biochimica et Biophysica Acta*. 735 234-242.
- Gliozzi, A., A. Relini, and P. L. G. Chong (2002), Structure and permeability properties of biomimetic membranes of bolaform archaeal tetraether lipids, *J. Membrane Sci.*, 206, 131-147.
- Grachev M.A., Vorobyova S.S., Likhoshway E.V., Goldberg E.L., Ziborova G.A., Levina O.V., Khlystov O.M. A high resolution diatom record of the palaeoclimates of East Siberia for the last 2.5 my from Lake Baikal. // *Quaternary Sci. Rev.*; 1998; 17: 1101-1106.
- Greenland Ice Core Project (GRIP) Members Climate instability during the last interGlacial period record *Nature*; Jul 15, 1993; 364, 6434; ProQuest Health and Medical Complete pag. 203
- Grimm, E.C., Jacobson, G.L., William, Jr., Watts, A., Hansen, B.C.S., Maasch, K.A.(1993) A 50000-year record of Climate oscillations from florida and its temporal correlations with the *Heinrich events*.

- Grootes, P.M., Stuiver, M., White, J.W.C., Johnsen, S., Jouzel, J., 1993. Comparison Of Oxygen-Isotope Records From The Gisp2 And Grip *Greenland* Ice Cores. *Nature* 366(6455), 552-554.
- Henderson, G. M. (2002), New oceanic *proxies* for paleoclimate, *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 203, 1-13.
- Hoefs, M. J. L., G. J. M. Versteegh, W. I. C. Rijpstra, J. W. de Leeuw, and J. S. Sinninghe Damsté (1998). Postdepositional oxic degradation of alkenones: Implications for the measurement of palaeo sea surface temperatures, *Paleoceanography*, 13, 42-49.
- Hopmans, E.C., Weijers, J.W.H., Schefuss, E., Herfort, L., Damste, J.S.S. i Schouten, S., 2004. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. *Earth And Planetary Science Letters* 224(1-2), 107-116.
- IPCC Technical Paper VI. Climate Change and Water (2007)
- Kanfoush, S.L., Hodell, D, Charles, C.D., Guilderson, T., Mortyn, P.G., Ninnemann, U.S.2008. Millennial-Scale Instability of the Antarctic Ice Sheet During the Last Glaciation
- Karabanov, E.B., Prokopenko, A.A., Williams, D.F., Colman, S.M., 1998. Evidence from Lake Baikal for Siberian glaciation during oxygen-isotope substage 5d. *Quaternary Research* 50(1), 46-55.
- Karabanov, E.B., Prokopenko, A.A., Williams, D.F., Khursevich, G.K., 2000. A new record of Holocene climate change from the bottom sediments of Lake Baikal. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 156(3-4), 211-224.
- Karabanov E.B., Prokopenko A.A., Williams D.F., Colman S.M. Evidence from Lake Baikal for Siberian glaciation during oxygen-isotope substage 5d. // *Quater. Res.*; 1998; 50.
- Kovanen, D.J., Easterbrook, D.J. (2002). Timing and extent of *Allerod* and *Younger Dryas* Age (ca.12.500 -10.000 ¹⁴C yr B.P.). Oscillations of the Cordilleran Ice Sheet in the Fraser Lowland, Western North America

- Lea, D.W., (2003) Elemental and isotopic *proxies* of past ocean temperatures. In: H. Elderfield (Ed.), *The oceans and marine geochemistry* (Ed. by H. Elderfield), pp. 365-390. Elsevier, New York
- Lowe, J., Walker H. Reconstructing quaternary environments / Prentice Hall, cop. 1997
Descripció XXII, 446 p. : il.; 25 cm
- Mancuso, C.A., Nichols, P.D., White, D.C., 1986. A Method For The Separation And Characterization Of Archaeobacterial Signature Ether Lipids. *Journal Of Lipid Research* 27(1), 49-56.
- Miller, N.J. i Miller, J.C., 2002. Estadística y quimiometría para química analítica. Pearson Educación, S.A. Madrid. 296 pags.
- Morley, D.W., Leng, M.J., Mackay, A.W., Sloane, H.J., 2005. *Late Glacial* and Holocene environmental change in the Lake Baikal region documented by oxygen isotopes from diatom silica. *Global And Planetary Change* 46(1-4), 221-233.
- Oberhänsli, H., Mackay, A.W., 2005. Introduction to "Progress towards reconstructing past climate in Central Eurasia, with special emphasis on Lake Baikal". *Global And Planetary Change* 46(1-4), 1-7.
- Pearson, A., Huang, Z., Ingalls, A.E., Romanek, C.S., Wiegel, J., Freeman, K.H., Smittenberg, R.H., Zhang, C.L., 2004. Nonmarine crenarchaeol in Nevada hot springs. *Applied And Environmental Microbiology* 70(9), 5229-5237.
- Piotrowska, N., Bluszcz, A., Demske, D., Granoszewski, W., Heumann, G., 2004. Extraction and AMS radiocarbon dating of pollen from Lake Baikal sediments. *Radiocarbon* 46(1), 181-187
- Powers, L.A., Werne, J.P., Johnson, T.C., Hopmans, E.C., Damste, J.S.S., Schouten, S., 2004. Crenarchaeotal membrane lipids in lake sediments: A new

paleotemperature proxy for continental paleoclimate reconstruction? *Geology* 32(7), 613-616.

Poole, C.F., 2003. The essence of chromatography. Elsevier Science. Amsterdam. 925 P.

Prokopenko, A.A., Karabanov, E.B., Williams, D.F., Kuzmin, M.I., Khursevich, G.K., Gvozdkov, A.A., 2001a. The detailed record of climatic events during the past 75,000 yrs BP from the Lake Baikal drill core BDP-93-2. *Quaternary International* 80-1, 59-68.

Prokopenko, A.A., Williams, D.F., Karabanov, E.B., Khursevich, G.K., 1999. Response of Lake Baikal ecosystem to climate forcing and pCO₂ change over the last *Glacial/interGlacial* transition. *Earth And Planetary Science Letters* 172(3-4), 239-253.

Prokopenko, A.A., Williams, D.F., Karabanov, E.B., Khursevich, G.K., 2001b. Continental response to *Heinrich events* and Bond cycles in sedimentary record of Lake Baikal, Siberia. *Global And Planetary Change* 28(1-4), 217-226.

Schouten, S.H., EC; Pancost, RD; Damste, JSS, 2000. Widespread occurrence of structurally diverse tetraether membrane lipids: Evidence for the ubiquitous presence of low-temperature relatives of hyperthermophiles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 97(26), 14421-14426.

Schouten, S., Hopmans, E.C., Schefuss, E. i Damste, J.S.S., 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth and Planetary Science Letters* 204(1-2), 265-274.

Skoog, D., West, D., Holler, F.J. (2000). *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6th edition. 2 vol. 885 pag.

Spero, H. J., J. Bijma, D. W. Lea, and B. E. Bemis (1997), Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes, *Nature*, 390, 497-500

- Van de Vossenberg, J. L. C. M., A. J. M. Driessen, and W. N. Konings (1998), The essence of being extremophilic: the role of the unique archaeal membrane lipids., *Extremophiles*, 2, 163-170.
- Wefer, G., Berger, W.H., Bijma, J. i Fischer, G., 1999. Clues to ocean history: a brief overview of *proxies*. Use of *proxies* in paleoceanography: examples from the South Atlantic. 734pag.
- Weijers, J.W.H., Schouten, S., van den Donker, J.C. i Hopmans, E.C., 2006. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochimica et cosmochimica acta* 71 (3): 703-713.
- Weijers, J.W.H., Schouten, S., van den Donker, J.C., Hopmans, E.C. i Sinninghe-Damsté, J.S., 2007. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 703–713.
- Williams, D.F., Peck, J., Karabanov, E.B., Prokopenko, A.A., Kravchinsky, V., King, J., Kuzmin, M.I., 1997. Lake Baikal record of continental climate response to orbital insolation during the past 5 million years. *Science* 278(5340), 1114-1117.
- Williams, M., Dunkerley, D., De Decker, P., Kershaw, P., Chapell, J., Quaternary environments / London : Arnold, 1998 , 329
- Woese, C. R., O. Kandler, and M. L. Wheels (1990), Towards a natural system of organisms: proposal for the domains Archaea, Bacteria, and Eucarya, *Proc. Natl.Acd. Sci. USA*, 87, 4576-4579.
- .Wuchter, C., Schouten, S., Coolen, M.J.L. i Damste, J.S.S., 2004. Temperature – dependent variation in the distribution of tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota: Implications for TEX86 paleothermometry. *Paleoceanography* 19(4).
- Wuchter, C., Schouten, S., Wakeham, S.G. i Damste, J.S.S., 2005. Temporal and spatial variation in tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota in particulate organic matter: Implications for TEX86 paleothermometry. *Paleoceanography* 20(3).

